

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Efectos de polarización sobre los modos de vibración de  
óxidos binarios microcristalinos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Manuel Ocaña Jurado**

**Madrid, 2015**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Inorgánica



\* 5 3 0 9 8 8 3 8 4 1 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

λ 24845127

TP  
1990  
030

**EFFECTOS DE POLARIZACION SOBRE LOS  
MODOS DE VIBRACION DE OXIDOS BINARIOS  
MICROCRISTALINOS**

Manuel Ocaña Jurado

Madrid, 1990

**Colección Tesis Doctorales. N.º 30/90**

614480888

© Manuel Ocaña Jurado

**Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria  
Madrid, 1990  
Ricoh 3700  
Depósito Legal: M-1175-1990**

**MANUEL OCAÑA JURADO**

**EFFECTOS DE POLARIZACION SOBRE  
LOS MODOS DE VIBRACION DE  
OXIDOS BINARIOS MICROCRISTALINOS**

Memoria presentada para optar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

DIRECTOR: Dr. Carlos J. Serna Pereda  
Profesor de Investigación

INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES, C.S.I.C.

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA**

**AÑO: 1988**



A mis padres, a Mariló y  
a mi hermana.

## II

Este trabajo ha sido realizado en el INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES, C.S.I.C. y presentado en la UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID por la Dra. M. Vallet a quien expreso mi agradecimiento.

Especialmente, quiero manifestar mi gratitud al Profesor C.J. Serna, director de esta Tesis, por sus orientaciones, ayuda y continuo apoyo en el desarrollo de este trabajo.

Así mismo, deseo expresar mi agradecimiento al Profesor J.M. Serratosa, Director del Instituto de Ciencia de Materiales, por el interés que ha manifestado y por las facilidades que siempre he encontrado durante la realización del presente trabajo,

al Profesor J.E. Iglesias y al Dr. V. Fornés, por su inestimable colaboración en el desarrollo de diversos aspectos teóricos y experimentales, así como por las fructíferas conversaciones mantenidas a lo largo del desarrollo de este trabajo,

a los Dres. A. Mifsud, P. Herrero, J.V. García-Ramos y T. González por la ayuda prestada en relación con las técnicas de microscopía electrónica y espectroscopía Raman y en la preparación de muestras reducidas,

a la Sra. L. Bajón, al Sr. E. Díez y a todos los compañeros del antiguo Instituto de Físico-Química Mineral que con su asistencia técnica han hecho posible la realización de este trabajo.

### III

Finalmente, quiero expresar mi gratitud al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de la beca que ha permitido llevar a cabo el presente trabajo.



I N D I C E

	<u>Pág.</u>
1.- <u>Introducción</u> .....	1
2.- <u>Consideraciones teóricas</u> .....	9
2.1. Espectro infrarrojo de un sólido: Aspectos generales .....	10
2.2. Tratamiento de la forma de las partículas: Factores de depolarización .....	13
2.3. Teoría de la Constante Dieléctrica Promedio (TCDP) .....	16
2.3.1. Introducción .....	16
2.3.2. Cálculo de la Constante Dieléctrica Promedio .....	17
2.3.3. Cálculo del coeficiente de absorción ..	20
2.4. Teoría de Absorción y "Scattering" de radia- ción por pequeñas partículas (TAS) .....	22
2.4.1. Conceptos fundamentales .....	22
2.4.2. Determinación de las secciones efica- ces para pequeñas partículas .....	23
3.- <u>Parte experimental</u> .....	28
3.1. Origen y características de las muestras es- tudiadas .....	29
3.1.1. Métodos de síntesis .....	29
3.1.1.1. Reacciones de hidrólisis .....	32
A: Hidrólisis homogénea en solución.	32
A.1. Desprotonación de cationes hidratados .....	33
A.1.1. Preparación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	34

	<u>Pág.</u>
A.2. Hidrólisis controlada de alcóxi-	
dos metálicos .....	36
A.2.1. Preparación de $\text{TiO}_2$ .....	36
A.2.2. Preparación de $\text{SiO}_2$ amorfo ...	37
B: Reacciones hidrolíticas de aero-	
soles .....	38
B.1. Preparación de $\text{TiO}_2$ .....	38
C: Hidrólisis en fase vapor sobre un	
sustrato .....	42
C.1. Preparación de $\text{SiO}_2$ amorfo .....	42
C.2. Preparación de $\text{TiO}_2$ .....	42
3.1.1.2. Proceso sol-gel .....	43
A.1. Preparación de $\text{SiO}_2$ amorfo .....	44
3.1.1.3. Síntesis hidrotermal .....	45
A.1. Preparación de $\alpha$ -cuarzo .....	46
A.2. Preparación de $\text{SiO}_2$ amorfo .....	47
3.1.1.4. Fusión en llama .....	47
A.1. Preparación de $\text{TiO}_2$ .....	47
3.1.2. Muestras comerciales .....	48
3.2. Técnicas experimentales .....	48
3.2.1. Espectroscopía infrarroja .....	48
3.2.2. Difracción de rayos X .....	50
3.2.3. Microscopía electrónica .....	51
3.2.4. Método de cálculo .....	51
3.2.5. Comparación entre los espectros expe-	
rimentales y los calculados .....	52
4.- <u>Análisis comparativo de la TCDP y la TAS</u> .....	54
4.1. Contribución del fenómeno de "scattering" .....	55

# VI

	<u>Pág.</u>
4.2. Comparación teórica de la TCDP y la TAS .....	59
5.- <u>Análisis experimental de la TCDP</u> .....	64
5.1. Análisis de la TCDP en sólidos microcristalinos	
homogéneos: hematites .....	65
5.1.1. Consideraciones previas .....	65
5.1.2. Efecto del tamaño de partícula y de la	
cristalinidad .....	70
5.1.3. Efecto de la forma de las partículas ...	74
5.1.4. Efecto de la matriz .....	82
5.1.5. Efecto de la agregación .....	86
5.1.6. Análisis de la anchura de las bandas	
de absorción .....	91
5.2. Análisis de la TCDP en sólidos de altas cons-	
tantes dieléctricas: rutilo .....	100
5.2.1. Consideraciones previas .....	100
5.2.2. Efecto de la no-estequiometría .....	102
5.2.3. Efecto de la forma de las partículas ...	106
5.2.4. Efecto de la agregación .....	110
5.2.5. Efecto de la matriz .....	116
5.3. Análisis de la TCDP en sólidos de bajas cons-	
tantes dieléctricas: $\alpha$ -cuarzo y sílice amorfa..	120
5.3.1. $\alpha$ -cuarzo .....	120
5.3.1.1. Consideraciones previas .....	120
5.3.1.2. Efecto de la forma de las par-	
tículas .....	124
5.3.1.3. Efecto de la matriz y del es-	
tado de agregación .....	128

## VII

	<u>Pág.</u>
5.3.2. Silice amorfa .....	131
5.3.2.1. Consideraciones previas .....	131
5.3.2.2. Efecto de la forma de las par- tículas .....	137
5.3.2.3. Efecto de la matriz y del es- tado de agregación .....	145
6.- <u>Aplicaciones de la TCDP a diversos aspectos de la</u> <u>química del estado sólido</u> .....	147
6.1. Evolución de un sólido con la temperatura (sinterización) .....	148
6.2. Determinación de la orientación de los ejes cristalográficos en microcristales .....	151
6.3. Asignación de las bandas del espectro de ab- sorción de un sólido microcristalino .....	155
6.4. Determinación de las constantes ópticas de un sólido .....	156
7.- <u>Conclusiones</u> .....	165
<u>Referencias</u> .....	168
<u>Apéndice</u> .....	175



## 1. INTRODUCCION

En los últimos años, el interés en la preparación y caracterización de sólidos microcristalinos homogéneos (en composición, forma y tamaño de sus partículas) ha experimentado un notable aumento, debido a sus crecientes aplicaciones en numerosos campos de la ciencia y la tecnología (1-5). Entre el amplio abanico de estas aplicaciones podemos destacar algunas de las más sobresalientes. En el campo de la cerámica, pueden obtenerse materiales con altas prestaciones mecánicas utilizando compuestos de partida puros, con partículas de forma esférica y tamaño micrónico o submicrónico (3). Estos materiales encuentran amplias aplicaciones en motores, cambiadores de calor, etc. Las características de las cintas magnéticas utilizadas en los sistemas de registro mejora notablemente con la utilización de partículas anisométricas de tamaño, relación axial y cristalinidad definidos (2). De igual modo, el color así como otras propiedades ópticas de los pigmentos inorgánicos, puede controlarse si el tamaño de sus partículas es homogéneo (2).

Otro aspecto importante de señalar es la conveniencia del uso de sólidos microcristalinos homogéneos en estudios fundamentales ya que facilitan la interpretación de los resultados. De hecho, son muy útiles como modelos en el estudio de las interacciones que implican partículas sólidas en suspensión así como para la elucidación de procesos fundamentales relacionados con la corrosión y la catálisis (2, 4). Por último, las partículas ultrafinas homogéneas son también de gran utilidad para el estudio de los efectos de la superficie sobre las propiedades de los materiales (4-5).

Comúnmente, la caracterización de los materiales microcristalinos se lleva a cabo mediante técnicas de difracción de rayos X, para determinar las fases presentes y estimar el tamaño de las partículas y de microscopía electrónica de barrido que suministra información sobre la forma y el tamaño de los microcristales. Aunque esta última técnica permite la observación directa del material, presenta importantes limitaciones entre las que podemos destacar las siguientes: sólo permite observar un número relativamente pequeño de partículas, (varios cientos) la catalogación de formas poco definidas es muy laboriosa y por último, es poco útil para diferenciar entre sí muestras heterogéneas (6). La microscopía electrónica de barrido presenta un inconveniente adicional referente a la agregación entre las partículas. Esta técnica no suministra una estimación cuantitativa del grado de agregación de un material y además, la agregación observada está fuertemente condicionada por el método de preparación de la muestra (6-7).

Las razones anteriormente mencionadas justifican el desarrollo de nuevas técnicas que suministren información adicional sobre las características de los materiales microcristalinos, tal como lo requieren las modernas tecnologías.

Es bien conocido que la espectroscopía infrarroja ha sido utilizada en química de estado sólido fundamentalmente como



técnica de identificación (8-9). Sin embargo, recientemente se ha puesto de manifiesto que el espectro infrarrojo de un sólido microcristalino con carácter iónico no sólo viene determinado por su naturaleza química y estructural, sino también por la forma, tamaño y estado de agregación de los microcristales que lo constituyen, debido a los fenómenos de polarización a que son sometidos éstos al interaccionar con la radiación incidente (10-12). Una evaluación cuantitativa de tales factores permitirá la utilización de la espectroscopía infrarroja no sólo como la técnica de identificación, sino también para determinar las características morfológicas y el estado de agregación de las partículas del sólido.

Se han desarrollado varias teorías que permiten analizar la interacción de un sólido microcristalino de carácter iónico con la radiación infrarroja. El tratamiento más riguroso corresponde a la Teoría del polaritón (10,14), denominada así por tener en cuenta el acoplamiento fonón-fotón que se produce cuando la radiación infrarroja incide sobre el sólido. Esta teoría, aunque no presenta ninguna restricción en cuanto al tamaño de las partículas, sólo tiene solución exacta para geometrías especiales: cilindro, esfera y lámina y además, no permite tener en cuenta el fenómeno de la agregación entre los microcristales. Estas limitaciones constituyen un importante inconveniente para su utilización en la interpretación de los espectros de polvos microcristalinos. Un caso particular de esta teoría lo constituyen las teorías denominadas de fonones puros, las cuales están desarrolladas para partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda

de la radiación incidente ( $\lambda_1 \sim 10 \mu\text{m}$ ) y desprecian por tanto el acoplamiento fonón-fotón. Perrin y Lamy (15) mostraron que dichas teorías conducen a los mismos resultados que la Teoría del polaritón y por tanto pueden considerarse exactas. El hecho de que sólo puedan aplicarse para partículas de dimensiones inferiores a  $\lambda_1$  no supone ninguna limitación desde el punto de vista práctico pues la mayor parte de los experimentos de absorción se llevan a cabo en muestras cuyas partículas presentan un tamaño de  $\sim 2 \mu\text{m}$  o inferior, con objeto de minimizar los fenómenos de "scattering" y así obtener espectros reproducibles. Por el contrario, en estas condiciones, al ser polarizados los microcristales homogéneamente, dichas teorías pueden aplicarse a partículas de cualquier morfología a través de los denominados factores de depolarización (16-17).

Con objeto de interpretar los espectros infrarrojos de sólidos microcristalinos con cierto carácter iónico, se han desarrollado dos teorías de fonones, basadas en supuestos teóricos diferentes: La Teoría de la Constante Dieléctrica Promedio (TCDP), deducida inicialmente por Genzel y Martin para partículas esféricas (11-12) y posteriormente generalizada por Hayashi y col. para elipsoides con forma arbitraria (13), y la Teoría de Absorción y "Scattering" de radiación por pequeñas partículas (TAS) (18). Ambas teorías no han sido comparadas entre sí teórica ni experimentalmente, si bien han sido aplicadas a un reducido número de compuestos, en su mayor parte óxidos (11-13, 19-22). La falta de homogeneidad de las muestras utilizadas en los estudios anteriores, así co

mo el carácter cualitativo de los análisis llevados a cabo (determinación de los máximos de absorción), no ha permitido comprobar rigurosamente la validez de dichas teorías. De hecho, tales estudios presentan importantes discrepancias entre los espectros experimentales y los cálculos realizados, las cuales fueron atribuidas a diversos factores tales como: presencia de impurezas, falta de estequiometría y heterogeneidad en formas de partícula (13, 20-21).

El objetivo fundamental de este trabajo es analizar las posibilidades de la espectroscopía infrarroja como técnica de caracterización mediante la utilización de la TCDP y la TAS. Para ello y debido a las consideraciones expuestas anteriormente, es necesario comprobar previamente la validez de las teorías mencionadas. Con este objetivo, en primer lugar se llevará a cabo un estudio teórico comparativo de las mismas (Cap. 4) y posteriormente se analizará su aplicabilidad a casos experimentales (Cap. 5). Para dotar a este análisis de un carácter riguroso y general, es necesario que los sólidos elegidos presenten más de un modo de vibración en cada dirección isotrópica y que además, cubran un amplio rango de constantes dieléctricas ya que de éstas dependen principalmente los fenómenos de polarización. Así mismo, es fundamental que las muestras estudiadas presenten un alto grado de homogeneidad en cuanto a la forma y el tamaño de sus partículas (monodispersas). Con estas premisas y teniendo en cuenta que sólo es posible aplicar las teorías objeto de estudio a sólidos cuyas constantes ópticas hayan sido determinadas previamente, han sido elegidos la hematites, el rutilo, el  $\alpha$ -cuarzo

y la sílice amorfa.

El estudio de la hematites, presenta un interés especial. Por un lado, puede ser obtenida homogéneamente con distintas formas y tamaños de partícula, lo que permitirá llevar a cabo un análisis riguroso de estos factores. Por otra parte, su carácter débilmente magnético que da lugar a importantes fenómenos de agregación entre sus partículas, ofrece la oportunidad de analizar la influencia de este factor sobre su espectro infrarrojo. El rutilo ha sido escogido para extender este estudio a óxidos con altas constantes dieléctricas para los cuales, cabe esperar que los efectos de la polarización sean más acusados que en la hematites. Así mismo, para el estudio de tales efectos en óxidos de bajas constantes dieléctricas, se eligió el  $\alpha$ -cuarzo que además tiene el interés de presentar numerosos modos de vibración activos en infrarrojo. Sin embargo, la falta de variabilidad encontrada para la forma de sus partículas hizo aconsejable extender este estudio a otro óxido de baja constante dieléctrica. Para ello, se eligió la sílice amorfa, la cual puede obtenerse con distintas formas de partícula, y además ofrece la oportunidad de analizar los efectos de polarización en óxidos no-cristalinos.

Conviene resaltar que para la obtención de muestras homogéneas de los óxidos objeto de estudio ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>) ha sido necesario poner a punto diversos métodos de síntesis, lo cual constituye un aspecto importante de este trabajo (Cap. 3).

Por otra parte, hay que hacer notar que algunos autores han sugerido que factores tales como las diferencias de cristalinidad, presencia de impurezas y falta de estequiometría, pueden hacer variar el espectro infrarrojo de un óxido microcristalino (20, 23, 24). Ya que el efecto de tales factores podría enmascarar el correspondiente a los fenómenos de polarización que son el objetivo fundamental de este estudio, en el Capítulo 5 se llevará a cabo un análisis de la influencia de los citados factores sobre el espectro infrarrojo de los óxidos estudiados.

Por último, en el Capítulo 6 se presentarán algunos ejemplos que ilustran la utilidad del análisis de los espectros mediante las teorías objeto de estudio, para obtener información sobre diversos aspectos relacionados con la química del estado sólido.

## 2. CONSIDERACIONES TEORICAS

### 2.1. Espectro infrarrojo de un sólido: Aspectos generales

Aunque la espectroscopía infrarroja es una de las técnicas más utilizadas para el estudio y caracterización de sólidos, en el análisis de sus espectros frecuentemente se utilizan teorías estrictamente aplicables a líquidos o gases. Esto quizá sea debido a que en un principio el empleo de esta técnica se centraba fundamentalmente en compuestos en fase líquida o gaseosa. Sin embargo, esta aproximación es sin duda incorrecta pues mientras que en un líquido o un gas los movimientos de los átomos de cada molécula son independientes de los de las moléculas vecinas, en un sólido los desplazamientos de cada átomo modifican las fuerzas de interacción entre los demás átomos, originando un desplazamiento de éstos. Por tanto, en los sólidos realmente debe considerarse la presencia de ondas de vibración (fonones) lo cual da lugar a que algunos movimientos inactivos en fase líquida o gaseosa, tales como libraciones o movimientos traslacionales, puedan activarse en fase sólida (25-26).

En la aproximación armónica, el estado vibracional de un sólido puede ser descrito por un conjunto de ondas independientes denominadas modos normales de vibración. La variación de la frecuencia de estos modos en función del vector de propagación viene dada por las relaciones de dispersión, las cuales pueden obtenerse experimentalmente mediante medidas de "scattering" de neutrones, o bien pueden calcularse resolviendo las ecuaciones de movimiento de los átomos del sólido según

diversos modelos de cristales infinitos. Las curvas que representan dicha variación pueden dividirse en dos ramas:

- Acústica, de menor frecuencia, que corresponde a movimientos traslacionales de los átomos de la red,

- Óptica, cuyas frecuencias caen dentro del espectro de la radiación infrarroja.

De los modos ópticos, sólo son activos en el infrarrojo aquellos que dan lugar a momentos dipolares oscilantes que puedan interaccionar con el campo eléctrico de la radiación. El número y la simetría de estos modos pueden determinarse aplicando al sólido la Teoría de Grupos.

Por otra parte, en los cristales iónicos las fuerzas a larga distancia dan lugar a un desdoblamiento de los modos de vibración originándose los denominados modos transversales y longitudinales, según que el movimiento de los átomos sea respectivamente perpendicular o paralelo al vector de propagación. Generalmente, la frecuencia del modo longitudinal ( $\omega_L$ ) es mayor que la del modo transversal ( $\omega_T$ ), debido a un aumento de la polarización en el movimiento longitudinal, que da lugar a un incremento en las constantes de fuerza. Cuando se estudian cristales macroscópicos, sólo pueden observarse los modos transversales pues sólo ellos pueden interaccionar con la radiación electromagnética. Sin embargo, hay que señalar que los modos longitudinales pueden activarse para geometrías especiales (láminas) cuando la radiación incide de forma oblicua (17, 27).



El estudio de los modos de vibración activos en infrarrojo de un sólido, suele llevarse a cabo mediante el análisis de su espectro de reflexión puesto que no es posible obtener el espectro de absorción de un cristal en la mayor parte de los casos (Apéndice). La técnica de absorción se usa generalmente para microcristales diluidos en una matriz transparente a la radiación en la región estudiada. En este caso, si el sólido tiene carácter iónico, aparece en el espectro un nuevo tipo de modos denominados "modos superficiales" cuya frecuencia ( $\omega_s$ ) está comprendida entre  $\omega_L$  y  $\omega_T$  y cuyo origen se encuentra en los fenómenos de polarización a que se ven sometidos los microcristales como consecuencia de su interacción con la radiación incidente. Es necesario aclarar que aunque estos modos se denominan "superficiales", no están localizados en la superficie de los microcristales (11-12). La relación entre el número de modos superficiales y el resto de los modos del cristal, es función de su relación superficie/volumen.

El tratamiento más correcto de la interacción de un sólido microcristalino de carácter iónico con la radiación electromagnética corresponde a la Teoría del polaritón (10), denominada así por tener en cuenta el acoplamiento fonón-fotón. El fonón es la partícula asociada a cada onda de vibración del cristal y el polaritón, la resultante de su interacción con el fotón. Esta teoría presenta el inconveniente de que sólo se han obtenido soluciones exactas cuando se aplica a morfologías especiales: cilindros, esferas y láminas. Sin embargo, las denominadas teorías de fonones puros que desprecian el acoplamiento fonón-fotón, pueden aplicarse a partículas con forma arbitraria

(elipsoides) y se ha comprobado (15) que son exactas con la única restricción de que los microcristales deben tener dimensiones pequeñas comparadas con la longitud de onda de la radiación incidente ( $\lambda \sim 10 \mu\text{m}$ ). En estas condiciones, Ruppín y Englman (10) mostraron que en el espectro, sólo juegan un papel importante los "modos superficiales" mientras que la contribución de los restantes modos del cristal es despreciable. Se han descrito en la bibliografía dos teorías de fonones puros, las cuales constituyen el objeto de este trabajo: la Teoría de la Constante Dieléctrica Promedio (11-13) y la Teoría de Absorción y "Scattering" de radiación por pequeñas partículas (18). Según estas teorías, la posición, anchura e intensidad relativa de las bandas del espectro de absorción de un sólido microcristalino polarizable depende de la forma, estado de agregación de los microcristales y matriz en la que están inmersos, si bien como veremos más adelante, la TAS no tiene en cuenta la posible interacción entre los microcristales, es decir los fenómenos de agregación.

## 2.2. Tratamiento de la forma de las partículas: Factores de depolarización

Las teorías que nos ocupan en este trabajo tienen en cuenta la forma de las partículas a través de los denominados factores de depolarización ( $g_j$ ). Por este motivo, este apartado ha sido dedicado a la definición y determinación de los factores  $g$ , si bien de forma resumida.

Consideremos una partícula polarizable aislada en el vacío sobre la que incide una radiación electromagnética de campo  $E_0$  que origina sobre la misma una polarización  $P$  (Fig.1). Como consecuencia de los dipolos generados por dicha polarización, se induce un campo eléctrico ( $E$ ) denominado campo de depolarización porque tiende a oponerse al campo externo. Si la partícula es pequeña comparada con la longitud de onda de la radiación y presenta forma elipsoidal, la polarización y el campo de depolarización pueden considerarse homogéneos. En estas condiciones, si  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_3$  son los componentes del vector polarización referidos a los ejes principales del elipsoide, las componentes del campo  $E$  vienen dadas (en el sistema internacional) por:

$$E_1 = - \frac{g_1 P_1}{\epsilon_0} \quad ; \quad E_2 = - \frac{g_2 P_2}{\epsilon_0} \quad ; \quad E_3 = - \frac{g_3 P_3}{\epsilon_0} \quad (2.1)$$

donde  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica del vacío y  $g_1$ ,  $g_2$  y  $g_3$  son los denominados factores de depolarización cuyos valores dependen de la relación entre los ejes principales del elipsoide, son positivos y satisfacen la relación:

$$g_1 + g_2 + g_3 = 1 \quad (2.2)$$

Para elipsoides de relaciones axiales conocidas, los valores de los factores  $g$  pueden determinarse mediante las relaciones dadas por Osborn (16).

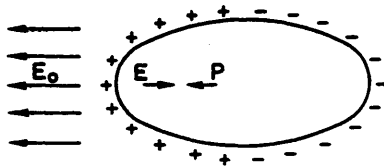


Fig. 1. Polarización de una partícula elipsoidal sometida a un campo externo ( $E_0$ ).

En nuestro caso y dado que vamos a estudiar sólidos uniáxicos es conveniente asimilar la forma de las partículas a elipsoides de revolución. Por tanto:

$$g_2 = g_3 \quad (2.3)$$

$$g_1 + 2g_2 = 1 \quad (2.4)$$

En la Figura 2 se recogen a modo de ejemplo los valores que adoptan los factores  $g$  para distintos elipsoides.

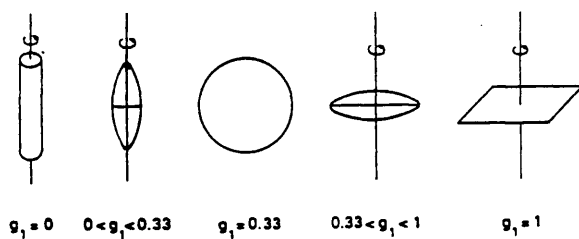


Fig. 2. Valores de los factores de depolarización para distintos tipos de elipsoides.

Como se verá posteriormente en el desarrollo de las teorías que nos ocupan, las frecuencias de las bandas de absorción dependen del campo interior de las partículas ( $E_i$ ), el cual es el resultado de la contribución del campo exterior aplicado ( $E_o$ ) y del campo de depolarización ( $E$ ). El valor de  $E_i$ , referido a cada eje principal del elipsoide, viene dado por:

$$E_{ij} = E_o + E_j = E_o - \frac{g_j P_j}{\epsilon_o} \quad (2.5)$$

Por tanto, la frecuencia de las bandas de absorción depende de los factores de depolarización que a su vez dependen de la forma de las partículas.

### 2.3. Teoría de la Constante Dieléctrica Promedio (TCDP)

#### 2.3.1. Introducción

Esta teoría fué desarrollada inicialmente por Maxwell-Garnett (28) y ha sido discutida recientemente por Genzel y Martin para el caso de partículas esféricas (11-12). En su desarrollo consideraremos un conjunto de pequeñas partículas absorbentes de forma esférica y de constante dieléctrica  $\epsilon(\omega)$ , inmersas en un medio no-absorbente de constante dieléctrica  $\epsilon_m$  (Fig. 3). Si sobre este medio incide una radiación electromagnética de campo  $E_o$  se produce una polarización cuya magnitud está determinada por la forma y la constante dieléctrica de las partículas, por el grado de interacción entre los momentos dipolares de las mismas y por la constante dieléctrica del medio.

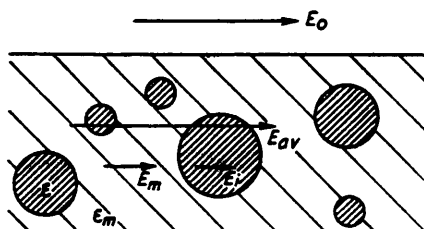


Fig. 3. Medio compuesto por pequeñas esferas absorbentes de constante dieléctrica  $\epsilon(\omega)$ , inmersas en un medio no absorbente de constante dieléctrica  $\epsilon_m$ .

### 2.3.2. Cálculo de la constante dieléctrica promedio

Según esta teoría, la polarización del medio compuesto puede describirse cuantitativamente a través de una función dieléctrica promedio ( $\epsilon_{av}$ ), siempre y cuando los campos exterior ( $E_m$ ) e interior ( $E_i$ ) a cada partícula puedan ser considerados prácticamente homogéneos. El campo  $E_m$  que es el resultado de la superposición del campo externo ( $E_0$ ) y el campo debido a los momentos dipolares de las demás partículas, puede considerarse homogéneo si las partículas son discretas y están uniformemente distribuidas. Así mismo, el campo  $E_i$ , resultante de la superposición del campo  $E_m$  y el campo de depolarización ( $E$ ), es homogéneo si el campo  $E_m$  también lo es.

Si definimos un factor de llenado ( $f$ ) como la fracción del volumen total que ocupan las partículas, el campo promedio interior al medio compuesto puede definirse como:

$$E_{av} = f E_1 + (1 - f) E_m \quad (2.6)$$

Análogamente, podemos definir una polarización promedio interior al medio compuesto ( $P_{av}$ ) como:

$$P_{av} = f P_1 + (1 - f) P_m = f \frac{(\epsilon - 1)}{4\pi} E_1 + (1 - f) \frac{(\epsilon_m - 1)}{4\pi} E_m \quad (2.7)$$

Por otra parte,  $P_{av}$  puede escribirse en términos de  $E_{av}$  y  $\epsilon_{av}$  como:

$$P_{av} = \frac{\epsilon_{av} - 1}{4\pi} E_{av} \quad (2.8)$$

Para partículas de forma elipsoidal, el campo  $E_1$  referido a cada uno de los ejes principales del elipsoide viene dado por:

$$E_{1j} = \frac{\epsilon_m}{g_j \epsilon + (1 - g_j) \epsilon_m} E_m \quad (2.9)$$

Para el caso de esferas,  $g_j = 1/3$ , por lo tanto:

$$E_{1j} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_m \quad (2.10)$$

De las ecuaciones (2.6), (2.7), (2.8) y (2.10) se deduce que:

$$\epsilon_{av}(\omega) = \epsilon_m \frac{\epsilon(\omega)(1 + 2f) + 2\epsilon_m(1 - f)}{\epsilon(\omega)(1 - f) + \epsilon_m(2 + f)} \quad (2.11)$$

Hay que hacer notar que el uso de  $\epsilon_m$  en lugar de  $\epsilon_0$  en el razonamiento seguido para obtener  $\epsilon_{av}$ , conlleva implícitamente la consideración de las interacciones entre las partículas polarizadas de forma promediada.

Esta teoría ha sido generalizada para partículas elipsoidales anisotrópicas orientadas al azar, por Hayashi y col.

(13). En este caso se obtiene para  $\epsilon_{av}$  la siguiente expresión:

$$\epsilon_{av} = 1 + \frac{3(1-f)(\epsilon_m - 1) + f(\tilde{\epsilon}_1 + \tilde{\epsilon}_2 + \tilde{\epsilon}_3)}{3(1-f) + f(\hat{\epsilon}_1 + \hat{\epsilon}_2 + \hat{\epsilon}_3)} \quad (2.12)$$

$$\text{donde:} \quad \hat{\epsilon}_j = 1 + g_j \left( \frac{\epsilon_j}{\epsilon_m} - 1 \right)^{-1} \quad (2.13)$$

$$\tilde{\epsilon}_j = (\epsilon_j - 1) \hat{\epsilon}_j \quad (2.14)$$

siendo  $j = 1, 2, 3$ , las notaciones de los ejes principales del elipsoide.

Para el caso en que tengamos distintos tipos de elipsoides la ecuación (2.12) puede generalizarse obteniéndose:

$$\epsilon_{av} = 1 + \frac{3(1-f)(\epsilon_m - 1) + \sum_k f_k (\tilde{\epsilon}_j^k + \tilde{\epsilon}_2^k + \tilde{\epsilon}_3^k)}{3(1-f) + \sum_k f_k (\hat{\epsilon}_1^k + \hat{\epsilon}_2^k + \hat{\epsilon}_3^k)} \quad (2.15)$$

siendo  $f_k$  el factor de llenado para cada tipo de elipsoide. Se debe cumplir que:



$$\sum f_k = f \quad (2.16)$$

Las ecuaciones (2.12) o (2.15) determinan las propiedades ópticas de pequeñas partículas elipsoidales absorbentes inmersas en un medio de constante dieléctrica  $\epsilon_m$ .

### 2.3.3. Cálculo del coeficiente de absorción

El índice de refracción de un medio absorbente viene dado por:

$$m(\omega) = n + ik \quad (2.17)$$

donde la parte imaginaria del índice de refracción ( $k$ ) se denomina coeficiente de extinción.

Según la ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.18)$$

donde:  $\alpha$  = coeficiente de absorción

$I_0$  = intensidad de la radiación incidente

$I$  = " " " " transmitida

$d$  = espesor de la muestra

Puede demostrarse que  $k$  y  $\alpha$  están relacionados según la expresión:

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k = 2 \frac{\omega}{c} k \quad (2.19)$$

donde:  $\omega$  = frecuencia de la radiación incidente

$c$  = velocidad de la luz

Por otra parte, la constante dieléctrica de un material absorbente también es una magnitud compleja que depende de la frecuencia y viene dada por:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (2.20)$$

siendo:  $\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (2.21)$

$$\epsilon'' = 2nk \quad (2.22)$$

Despejando  $k$  de la ecuación (2.22) y sustituyendo su valor en la ecuación (2.19), obtenemos para el medio compuesto:

$$\alpha = \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon''_{av}}{n_{av}} \quad (2.23)$$

Como podemos observar, el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) es función de la constante dieléctrica promedio y puesto que ésta depende de la forma y estado de agregación de los microcristales y de la matriz en que están inmersos, el espectro infrarrojo también dependerá de dichos factores.

#### 2.4. Teoría de Absorción y "Scattering" de radiación por pequeñas partículas (TAS)

##### 2.4.1. Conceptos fundamentales

El fenómeno de "scattering" se produce cuando la radiación electromagnética atraviesa un medio material heterogéneo. Si una partícula, sólida o líquida, es sometida a una radiación electromagnética, sus cargas eléctricas elementales oscilan como consecuencia de su interacción con el campo electromagnético de la radiación incidente e irradian energía en todas las direcciones. Al fenómeno combinado de la excitación seguida de la irradiación se denomina "Scattering". Por otra parte, las cargas elementales excitadas pueden transformar parte de la energía electromagnética incidente en otra forma de energía (térmica por ejemplo). Este proceso es denominado Absorción. Ambos fenómenos eliminan energía de la radiación incidente y por lo tanto, atenúan su intensidad. Esta atenuación se denomina Extinción. Aunque a veces este término es utilizado como sinónimo de absorción, no debemos confundirlo con el fenómeno de "absorción pura" ya que realmente es la suma de 2 fenómenos:

$$\text{Extinción} = \text{"Scattering"} + \text{Absorción}$$

A la energía atenuada por cualquiera de los fenómenos anteriores expresada en unidades de área se denomina sección eficaz. Por tanto, tendremos una sección eficaz de "scattering" ( $C_{\text{sca}}$ ), una sección eficaz de absorción ( $C_{\text{abs}}$ ) y una sección eficaz de extinción ( $C_{\text{ext}}$ ). A una frecuencia dada, los valores

de estas magnitudes dependen de la naturaleza del sólido, de la forma y tamaño de sus partículas y de la matriz en que están inmersas.

En el desarrollo de esta teoría sólo se considerarán aquellos casos en los que la radiación dispersada tiene la misma frecuencia que la incidente. Efectos como el Raman serán excluidos.

#### 2.4.2. Determinación de las secciones eficaces para pequeñas partículas

La deducción detallada de las expresiones que dan el valor de las secciones eficaces está contenida en la referencia (18). Aquí sólo se presentarán los aspectos más directamente relacionados con nuestro estudio.

Consideremos una partícula polarizable y absorbente sometida a una radiación externa de campo  $E_0$ . Para calcular el valor de  $C_{sca}$ , consideraremos un punto P, situado a una distancia de la partícula  $r \gg \lambda$  en una dirección que forma un ángulo  $\gamma$  con el momento dipolar inducido (Fig. 4), cuyo valor viene dado por:

$$p = \alpha E_0 \quad (2.24)$$

donde  $\alpha$  = polarizabilidad de la partícula.

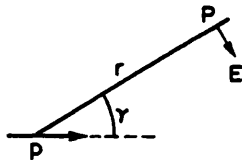


Fig. 4 . "Scattering" de un dipolo eléctrico.

La amplitud de la onda dispersada viene dada por:

$$|E| = \frac{k^2 |p| \sin \gamma}{r} e^{-ikr} \quad (2.25)$$

donde  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

Las correspondientes intensidades de la radiación incidente y dispersada vienen dadas por:

$$I_0 = \frac{c}{8\pi} |E_0|^2 \quad (2.26)$$

$$I = \frac{c}{8\pi} |E|^2 \quad (2.27)$$

Teniendo en cuenta el valor de  $|E|$  dado por la ecuación (2.25) e integrando  $I$  sobre una superficie esférica, obtenemos la energía dispersada en todas las direcciones por unidad de tiempo ( $W$ ):

$$W = \frac{1}{3} k^4 c |p|^2 \quad (2.28)$$

Dividiendo por  $I_0$  y teniendo en cuenta el valor de  $|E_0|$  dado por la ecuación (2.24) obtenemos  $C_{sca}$ :

$$C_{sca} = \frac{8}{3} \pi k^4 |\alpha|^2 \quad (2.29)$$

Por otra parte, el valor de  $C_{ext}$  para una partícula con forma y tamaño arbitrarios, viene dado por la fórmula general de la extinción:

$$C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re} [S(0)] \quad (2.30)$$

donde  $\text{Re} S(0)$  es la parte real de la función de amplitud para un ángulo de "scattering" de  $0^\circ$ . El ángulo de "scattering" es el formado por la dirección de la radiación incidente y la de la dispersada. Para partículas absorbentes pequeñas comparadas con la longitud de onda de la radiación incidente,  $S(0)$  viene dada por:

$$S(0) = ik^3 \alpha + \frac{2}{3} k^6 |\alpha|^2 \quad (2.31)$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación (2.30), obtenemos el valor de  $C_{ext}$ :

$$C_{ext} = 4\pi k \text{Im}(\alpha) + \frac{8\pi}{3} k^4 |\alpha|^2 \quad (2.32)$$

Ahora podremos calcular el valor de  $C_{abs}$  como diferencia entre  $C_{ext}$  y  $C_{sca}$ . Así obtenemos:

$$C_{abs} = 4\pi k I_m (\alpha) \quad (2.33)$$

Para calcular el valor de la polarizabilidad ( $\alpha$ ), partimos de las expresiones que nos dan el valor del momento dipolar y de la polarización para los distintos ejes principales del elipsoide. Sabemos que:

$$P_j = P_j^v = \alpha_j E_{oj} \quad (2.34)$$

donde:  $V$  = volumen de la partícula y  $P_j$  puede escribirse como:

$$P_j = (m^2 - 1) \frac{E_{ij}}{4\pi} \quad (2.35)$$

siendo:  $E_{ij}$  = componente del campo interior a la partícula, referida al eje  $j$ .

$m$  = índice de refracción de la partícula, relativo al medio.

Sustituyendo el valor de  $E_{ij}$  dado por la ecuación (2.9) en la ecuación (2.35) y teniendo en cuenta la ecuación (2.34) obtenemos:

$$\alpha_j = \frac{V}{4\pi} \frac{m^2 - 1}{(m^2 - 1)g_j + 1} \quad (2.36)$$

Con los valores de  $\alpha_j$  calculados, se determinan  $C_{ext}$ ,  $C_{abs}$  y  $C_{sca}$  para cada eje del elipsoide mediante las ecuaciones (2.29), (2.32) y (2.33). Posteriormente y suponiendo que la partícula está orientada al azar respecto a la radiación

incidente, se promedian los valores obtenidos. De esta forma las secciones eficaces promedio vendrán dadas por las expresiones:

$$C_{\text{ext}}^{\text{av}} = \frac{1}{3} (C_{\text{ext},1} + C_{\text{ext},2} + C_{\text{ext},3}) \quad (2.37)$$

$$C_{\text{abs}}^{\text{av}} = \frac{1}{3} (C_{\text{abs},1} + C_{\text{abs},2} + C_{\text{abs},3}) \quad (2.38)$$

$$C_{\text{sca}}^{\text{av}} = \frac{1}{3} (C_{\text{sca},1} + C_{\text{sca},2} + C_{\text{sca},3}) \quad (2.39)$$

Por último, es interesante hacer notar que el valor de la sección eficaz de extinción para un conjunto de  $N$  partículas viene dado en esta teoría por  $NC_{\text{ext}}$ , donde  $C_{\text{ext}}$  es el valor de la sección eficaz para una partícula discreta. Por tanto, esta teoría no tiene en cuenta la posible interacción entre las partículas.



### 3. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Origen y características de las muestras estudiadas

Con objeto de obtener la mayor variabilidad posible en la forma de las partículas de los óxidos estudiados, no sólo se han llevado a cabo numerosas síntesis sino que además han sido consideradas diversas muestras de origen comercial. En la mayor parte de los casos, mediante los procedimientos de síntesis empleados se obtuvieron partículas con forma y tamaño homogéneos. Sin embargo, la mayor parte de las muestras comerciales resultaron ser heterogéneas en forma y tamaño. Por ello, sólo se han escogido algunas de ellas para ilustrar la aplicación de las teorías objeto de estudio a muestras con carácter heterogéneo.

#### 3.1.1. Métodos de síntesis

El origen y las características de las muestras sintetizadas, así como la denominación que se seguirá en adelante para las mismas, se presentan a modo de resumen en la Tabla I. Los métodos de síntesis utilizados se describirán de acuerdo con la clasificación presentada en la Tabla II, la cual ha sido confeccionada en función de las condiciones y el tipo de reacciones en las que están basados. Debemos señalar que en todos los casos los reactivos utilizados eran de origen comercial y de alta pureza y que todas las disoluciones fueron filtradas a través de un filtro Millipore de 0.22  $\mu\text{m}$  antes de ser utilizadas (2).

TABLA I. Denominación, origen y características morfológicas de las muestras estudiadas.

DENOMINACION	PROCEDIMIENTO DE SINTESIS	FORMA Y TAMAÑO (µm) DE LAS PARTICULAS
HEM(S1)	Hidrólisis homogénea de una disolución de $\text{FeCl}_3$ en presencia de iones fosfato	Elipsoides ~ 0.5 (Fig. 14)
HEM(S2)	Hidrólisis homogénea de una disolución de $\text{FeCl}_3$	Esferas ~ 0.1 (Fig. 15)
HEM(S3)	" " " " " " " "	" ~ 1.3 (Fig. 22)
HEM(S4)	" " " " " " " "	Láminas ~ 0.08 (Fig. 16a)
HEM(S5)	" " " " " " " "	Láminas
HEM(S6)	en presencia de $\text{Al}^{+3}$ ( $\text{Al} = 2.4$ )	Láminas
HEM(S7)	Hidrólisis homogénea de una disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en presencia de $\text{Al}^{+3}$ ( $\text{Al} = 8.7$ )	Láminas
RUT(S1)	Hidrólisis homogénea de una disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en presencia de $\text{Al}^{+3}$ ( $\text{Al} = 16$ )	Esferas ~ 0.2 (Fig. 16b)
RUT(S2)	Hidrólisis de un aerosol de $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Láminas hete ~ 0.3 (Fig. 31)
RUT(S3)	" " vapores de $\text{TiCl}_4$ sobre sustrato	rogéneas Heterogéneo (Fig. 32)
RUT(S4)	" " homogénea de una disolución de $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ en medio alcoholico	Esferas ~ 0.3 (Fig. 34)
CUA(S1)	Fusión en lámina de microcristales heterogéneos de $\text{TiO}_2$	Esferas 1-7 (Figs. 54 y 55)
SIL(S1)	Tratamiento hidrotermal de Cab-osil M-5 en medio alcalino	Láminas hete Heterogéneo (Fig. 40)
SIL(S2)	Hidrólisis de vapores de $\text{SiCl}_4$ sobre un sustrato	Film -
SIL(S3)	Proceso sol-gel a partir de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Láminas hete ~ 0.02 (Fig. 47)
SIL(S4)	Hidrólisis homogénea de una disolución de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ en medio alcoholico	Esferas ~ 0.5 (Figs. 48 y 49)
	Tratamiento hidrotermal de Cab-osil M-5 en medio amoniacal	Elipsoides hete ~ 0.2 (Fig. 50)



### 3.1.1.1. Reacciones de hidrólisis

#### A. Hidrólisis homogénea en solución

La mayor parte de los procesos de hidrólisis conducen a la formación de sólidos microcristalinos heterogéneos, debido a que no se lleva a cabo un control de la cinética de formación de los complejos precursores de la nucleación que es la base para la obtención de partículas homogéneas por este método (2-29). La finalidad de este control es conseguir que una vez alcanzada la supersaturación crítica de las especies que formarán las partículas, sólo se produzcan un único tipo de núcleos que crecerán posteriormente por difusión. Así pues, es muy importante evitar la nucleación secundaria. Para ello, la nucleación debe ocurrir en un corto periodo de tiempo y la producción de los solutos debe ser lenta de modo que tengan tiempo suficiente para difundirse en los núcleos sin alcanzar de nuevo la supersaturación.

En este trabajo han sido empleados dos tipos de procesos de hidrólisis homogénea en solución: aquellos que se basan en la desprotonación de cationes hidratados procedentes de una sal metálica (2, 30), y los que se basan en la hidrólisis y polimerización de alcóxidos metálicos en medio orgánico (7, 31-32).

#### A.1. Desprotonación de cationes hidratados

Es bien conocido que la mayor parte de los cationes polivalentes se hidrolizan en disolución acuosa mediante la desprotonación de las moléculas de  $H_2O$  que tienen coordinadas y que este proceso se acelera fuertemente con un aumento de la temperatura. Si se generan los productos de la hidrólisis a la velocidad adecuada mediante el ajuste del pH y de la temperatura, pueden producir partículas homogéneas (2). En principio, basta con envejecer disoluciones de cationes metálicos hidrolizables a las concentraciones, temperatura y pH adecuados, durante un tiempo determinado. Además de estas variables, la presencia de aniones diferentes del hidróxido puede jugar un papel decisivo en este proceso. En algunos casos se coordinan fuertemente al catión, en otros se pueden eliminar fácilmente mediante lavados. Este diferente comportamiento puede dar lugar a que la morfología de las partículas sea modificada (2, 30, 33-34).

La principal dificultad de este método consiste en que las condiciones de la reacción: concentración de la sal, pH, temperatura y naturaleza y concentración del anión, son muy restrictivas, por lo que se requiere un gran esfuerzo para obtener las condiciones adecuadas. Sin embargo, una vez fijadas dichas condiciones, la reproducibilidad del método es muy buena.

Este método ha sido utilizado en este trabajo para obtener diversas muestras de  $\alpha-Fe_2O_3$ . Los procedimientos concre-

tamente empleados se describen a continuación.

#### A.1.1. Preparación de $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

i) Elipsoides (HEM(S1)). Siguiendo el método descrito por Ozaki y Matijevic (35) se obtuvieron partículas elipsoidales de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con relación axial 4:1 y con el eje mayor de  $\sim 0.5 \mu\text{m}$  (Fig. 14). El procedimiento consistió en envejecer una disolución 0.002 M de FeCl<sub>3</sub> en presencia de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ( $3 \times 10^{-4}$ ) durante 2 días a  $100 \pm 2^\circ\text{C}$  en tubos cerrados. El precipitado obtenido fué centrifugado y lavado repetidas veces con H<sub>2</sub>O destilada con objeto de eliminar iones extraños y finalmente fué secado a  $60^\circ\text{C}$ .

ii) Esferas (HEM(S2)). Por hidrólisis y envejecimiento en tubos cerrados de una disolución 0.002 M de FeCl<sub>3</sub> (0.001 M en HCl) a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 h (36), se obtuvieron partículas esféricas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un diámetro medio de  $\sim 0.1 \mu\text{m}$  (Fig. 15). El precipitado obtenido, después de lavado y centrifugado fué secado a  $60^\circ\text{C}$ .

iii) Esferas (HEM(S3)). Se obtuvieron partículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con forma esférica y tamaño de  $\sim 1.3 \mu\text{m}$  (Fig. 10) por hidrólisis y envejecimiento a  $100^\circ\text{C}$  durante 3 días, de una disolución ácida de FeCl<sub>3</sub> en tubos cerrados y en presencia de 2-propanol (37). Las concentraciones utilizadas fueron:  
 $[\text{FeCl}_3] = 0.02 \text{ M}$  y  $[\text{HCl}] = 0.001 \text{ M}$ , en 2-propanol al 30% en vo-

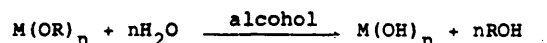
lumen. Transcurrido el tiempo de envejecimiento el precipitado obtenido fué centrifugado y lavado repetidas veces con  $H_2O$  destilada antes de ser secado a  $60^{\circ}C$ .

iv) Láminas (HEM(S4) a HEM(S7)). Por envejecimiento de disoluciones de  $Fe(NO_3)_3$   $10^{-4}$  M a  $100^{\circ}C$  durante 8 días, en presencia de  $Al(NO_3)_3$  y con cuidadoso control de la acidez, se obtuvieron 4 muestras de  $\alpha-Fe_2O_3$  cuyas partículas presentaban forma laminar (38). El porcentaje de  $Al^{+3}$  añadido fué variado entre 0 y 16 (0, 2.4, 8.7, 16) con objeto de alterar el espesor de las partículas (Fig. 16). El procedimiento seguido se describe a continuación: una vez preparada la disolución de ambos nitratos en las concentraciones deseadas, se ajustó el pH con KOH 2 M hasta un valor de 9. A continuación, se añadió citrato sódico hasta una concentración final de  $2 \times 10^{-5}$  M. El pH se reajustó nuevamente a 9 y la suspensión se mantuvo a  $100^{\circ}C$  en recipiente cerrado, agitándose ocasionalmente. Después de 8 días, el producto resultante fué tratado con oxalato amónico a pH = 3 para eliminar el posible material amorfo. Finalmente, el producto se lavó repetidas veces para eliminar las sales y se secó a  $60^{\circ}C$ .



## A.2. Hidrólisis controlada de alcóxidos metálicos

Es bien conocido que los alcóxidos metálicos se hidrolizan fácilmente según la reacción global:



Posteriormente, mediante reacciones sucesivas de polimerización con eliminación de  $H_2O$ , se forma el óxido correspondiente. Mediante un control riguroso de las concentraciones de  $H_2O$  y alcóxido, pH, temperatura y tiempo de reacción, es posible obtener partículas con forma y tamaño controlados (39-41). Además de estas variables, la presencia de aniones extraños puede tener gran influencia en el proceso (42).

En este trabajo se han obtenido mediante este método las siguientes muestras:

### A.2.1. Preparación de $TiO_2$ (RUT(S3))

Siguiendo el método descrito por Barringer y Bowen (39) se ha obtenido una muestra de  $TiO_2$  por hidrólisis en medio alcohólico (etanol) y a temperatura ambiente, de una disolución 0.2M de  $Ti(OC_2H_5)_4$  con una relación molar  $H_2O$ /alcóxido = 4.5. El alcóxido y el  $H_2O$  se disolvieron por separado en dos porciones de alcohol. A continuación, la disolución de  $H_2O$  se añadió rápidamente y con agitación sobre la de alcóxido. La precipitación ocurrió en pocos segundos (~ 4 s). Después de 1 h de enve-

jecimiento el precipitado fué centrifugado y secado a 60°C. Las partículas inicialmente amorfas, fueron transformadas en rutilo por calentamiento a 750°C durante 13 h sin que se apreciaran cambios en su forma o tamaño. Mediante microscopía electrónica (Fig. 34) se observó que las partículas obtenidas eran esféricas con un diámetro de ~ 0.3  $\mu\text{m}$ , si bien parte de las esferas se encontraban sinterizadas formando placas. Esta sinterización es inherente al proceso de síntesis según ha sido mostrado por Jean y Ring (43).

#### A.2.2. Preparación de $\text{SiO}_2$ amorfo (SIL(S3))

Se obtuvo una muestra de  $\text{SiO}_2$  amorfo por hidrólisis a temperatura ambiente de una disolución 0.3M de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  en medio alcohólico (etanol), en presencia de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (41). Las cantidades de reactivos empleadas, en volumen, fueron: 90 cc de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 14.2 cc de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado (7.6M) y 7.5 cc de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Inicialmente, se mezcló el hidróxido amónico con el etanol y a continuación se añadió el alcóxido, manteniendo la mezcla con agitación desde el primer momento. En estas condiciones la precipitación ocurrió en ~ 4 min. Después de tapar el vaso de reacción para evitar pérdidas por evaporación, la disolución se mantuvo agitada durante 1 h. A continuación, el precipitado fué centrifugado y lavado varias veces con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. Finalmente fué secado a 60°C. Se obtuvieron partículas esféricas de  $\text{SiO}_2$  amorfo de ~ 0.5  $\mu\text{m}$  de diámetro, si bien como en el caso del  $\text{TiO}_2$  descrito anteriormente, parte de las esferas se encontraban sinterizadas formando placas (Figs. 48 y 49). Esta muestra fué ca-

lentada a 500°C, 5 h, con objeto de eliminar parte de los grupos Si-OH terminales.

#### B. Reacciones hidrolíticas de aerosoles

Este método consiste en hacer reaccionar un aerosol líquido (dispersión de gotas en un gas) de un compuesto metálico altamente hidrolizable con vapor de H<sub>2</sub>O (2, 44). En este proceso pueden distinguirse tres etapas: a) generación de núcleos, b) formación del aerosol por condensación de vapores del compuesto metálico sobre los núcleos y c) hidrólisis del aerosol. Por este procedimiento siempre se obtienen partículas esféricas puesto que cada gota reacciona independientemente de las demás. El tamaño de las esferas está gobernado por las características del generador del aerosol.

El laborioso trabajo llevado a cabo para la puesta a punto de este método se justifica porque permite un riguroso control de la forma y el tamaño de las partículas y porque produce una mínima agregación entre las mismas.

##### B.1. Preparación de TiO<sub>2</sub> (RUT(S1))

En este trabajo han sido obtenidas partículas esféricas de TiO<sub>2</sub> por hidrólisis de un aerosol de Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> en el aparato presentado en la Figura 5, el cual ha sido diseñado de acuerdo con el descrito por Visca y Matijevic (45) y se presenta esque-

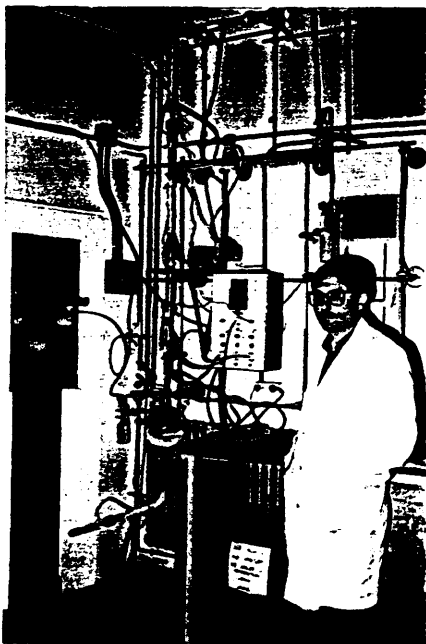


Fig. 5. Aparato diseñado para producir partículas esféricas por hidrólisis de aerosoles.

matizado en la Figura 6. Su funcionamiento puede resumirse como sigue: el gas portador ( $N_2$ ), secado con drierita ( $CaSO_4$  anhidro) en una columna de secado (b), y cuyo flujo es controlado con un rotámetro (c), es pasado a través de un filtro Millipore (d) de  $0.22 \mu m$  de tamaño de poro para eliminar las posibles partículas sólidas que haya podido arrastrar. A continuación, se hace pasar por un horno (e) que contiene  $AgCl$  calentado a  $\sim 700^\circ C$ , el cual se utiliza como agente nucleante de las gotas del aerosol. Los núcleos son estabilizados térmicamente a  $100^\circ C$  (f) antes de ser introducidos en el generador del aerosol (g), el cual se mantiene termostatzado a  $96^\circ C$  y está diseñado de modo que las paredes del mismo son mojadas continuamente por el alcóxido de titanio, utilizando una bomba peristáltica (h) para reciclar el líquido que no es consumido en la formación del aerosol. Las gotas se forman por evaporación del líquido y posterior condensación sobre los núcleos en una cámara (i) refrigerada a  $25^\circ C$ . Posteriormente, con objeto de obtener gotas de tamaño uniforme, el aerosol se evapora de nuevo en un tubo (j) calentado a  $100^\circ C$  y se vuelve a condensar en otra cámara refrigerada a  $25^\circ C$  (k). El aerosol formado se hace reaccionar a temperatura ambiente en una cámara de reacción (l) con vapor de  $H_2O$  procedente de un burbujeador (p), que se introduce en la cámara de reacción por diversas entradas uniformemente distribuidas. Para completar la hidrólisis, se hace pasar finalmente la mezcla reaccionante a través de un tubo calentado a  $200^\circ C$  (m) antes de ser recogidas las partículas en un filtro (n). Las partículas así obtenidas, son esféricas y su tamaño depende del flujo del gas portador. La muestra estudiada en este trabajo, obtenida para un flujo de  $N_2$  de  $700 \text{ ml/min}$ , presentaba un tama-

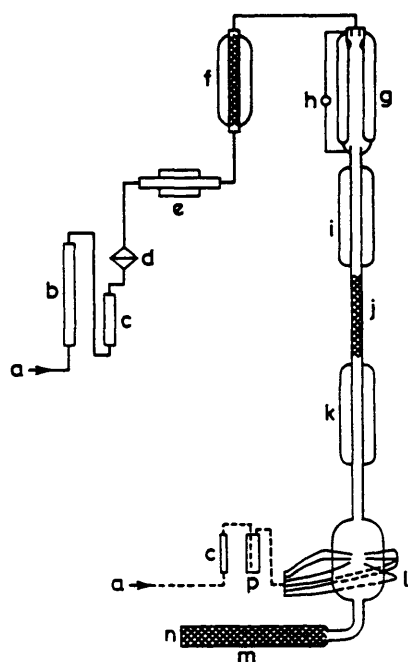


Fig. 6. Diagrama esquemático del aparato usado para producir partículas esféricas por hidrólisis de aerosoles:

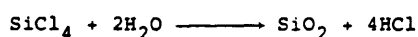
a) tanque de gas; b) columna de secado; c) medidor de flujo; d) filtro; e) generador de núcleos; f) tubo calentado; g) generador del aerosol; h) bomba peristáltica; i), k) condensadores; j) tubo calentado, l) cámara de hidrólisis; m) tubo calentado; n) filtro; p) cámara de evaporación de agua.

ño de partícula de  $\sim 0.3 \mu\text{m}$  y carácter amorfo, siendo transformada en rutilo por calentamiento a  $700^{\circ}\text{C}$  sin que se apreciara sinterización (Fig. 31).

#### C. Hidrólisis en fase vapor sobre un sustrato

##### C.1. Preparación de $\text{SiO}_2$ amorfo (SIL(S1))

Como es sabido, el  $\text{SiCl}_4$  tiene una gran tendencia a hidrolizarse incluso en presencia de trazas de agua, produciendo  $\text{SiO}_2$  según la reacción global:



Aprovechando esta propiedad del  $\text{SiCl}_4$  y su elevada presión de vapor a temperatura ambiente, se obtuvo un film de  $\text{SiO}_2$  amorfo por exposición de un cristal de  $\text{AgCl}$  a vapores de  $\text{SiCl}_4$  en condiciones ambientales.

##### C.2. Preparación de $\text{TiO}_2$ (RUT(S2))

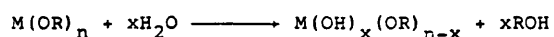
De igual forma a la descrita anteriormente para el  $\text{SiO}_2$ , se obtuvo un film de  $\text{TiO}_2$  por hidrólisis de vapores de  $\text{TiCl}_4$  sobre un sustrato de vidrio. En este caso, el sustrato tuvo que ser humedecido previamente. El  $\text{TiO}_2$  formado presentaba carácter amorfo, por lo que después de eliminar el sustrato, el material fué calentado a  $750^{\circ}\text{C}$ , 2 h, para ser transformado en ru-

tilo. Las partículas obtenidas presentaban formas laminares heterogéneas (Fig. 32).

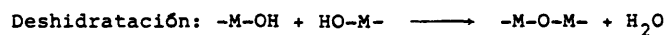
### 3.1.1.2. Proceso Sol-gel

Es bien conocido que el proceso sol-gel engloba un conjunto de métodos de preparación de materiales, los cuales pueden dividirse en dos grandes grupos: aquellos que utilizan alcóxidos metálicos como reactivos de partida, los cuales, después de una serie de reacciones de hidrólisis y condensación, dan lugar a geles poliméricos, y aquellos que parten de soles estables (partículas coloidales dispersas) que pueden hacerse gelificar mediante distintos procedimientos (46). En este trabajo, se han obtenido muestras mediante métodos que pueden ser incluidos en el primer grupo.

Cuando un alcóxido metálico se disuelve junto con una pequeña cantidad de  $H_2O$  (generalmente menor que la estequiométrica) en un disolvente orgánico, se produce una reacción de hidrólisis del mismo:



A continuación se producen reacciones de condensación para formar enlaces M-O-M, las cuales pueden ser de 2 tipos:







El resultado de estas reacciones es la formación de distintos tipos de polímeros, los cuales pueden alcanzar el estado de gel de 2 formas: por eliminación del disolvente orgánico con lo cual las especies poliméricas estarán más próximas y tendrán más probabilidad de enlazarse entre sí, o por envejecimiento de la disolución que permite que mediante reacciones sucesivas de deshidratación e hidrólisis, se eliminen totalmente los grupos orgánicos.

Para obtener geles poliméricos, es necesario un control adecuado de las velocidades de hidrólisis y de condensación. Los parámetros que influyen en estos procesos son: relación  $H_2O$ /alcóxido, temperatura y pH (puesto que estas reacciones suelen ser catalizadas por ácidos o bases). La elección del disolvente adecuado es también un factor importante.

#### A.1. Preparación de $SiO_2$ amorfo (SIL(S2))

Mediante el método anterior, fué obtenida una muestra de  $SiO_2$  amorfo siguiendo el procedimiento descrito por Duran y col (47). Como alcóxido de partida se utilizó el  $Si(OC_2H_5)_4$  (TEOS), el cual se disolvió con agitación en una mezcla de etanol,  $H_2O$  destilada y HCl, en condiciones tales que las relaciones molares resultantes fueron: etanol/agua = 5, agua/TEOS = 4 y el pH = 3. Después de mantener la disolución 1 h con agitación en frascos cerrados, se dejó gelificar a  $60^\circ C$  durante 24 horas. A continua

ción el gel fue secado a 110°C durante 17 h. Las partículas obtenidas presentaban carácter laminar heterogéneo y tamaño de ~0.02 µm (Fig 47).

#### 3.1.1.3. Síntesis hidrotermal

Los métodos de síntesis hidrotermal implican el uso de H<sub>2</sub>O a temperaturas y presiones elevadas, aunque, generalmente la temperatura no suele ser superior a 300°C y la presión no suele sobrepasar las 100 at. Además de la presión y temperatura, las concentraciones de los reactivos y el pH tienen gran influencia en las características del producto obtenido. Así mismo, su estado de oxidación puede ser controlado por la adición de agentes oxidantes o reductores.

Mediante este método se pueden obtener óxidos microcristalinos homogéneos a través de diferentes rutas entre las que podemos destacar:

- Hidrólisis de compuestos metálicos (48).
- Descomposición de complejos metálicos solubles. En este caso, la introducción de agentes oxidantes o reductores no sólo afecta al estado de oxidación del producto sino también a la forma y al tamaño de las partículas (49).
- Cristalización ó recristalización de una fase sólida (49-50). El mecanismo de este proceso parece ir via disolución-reprecipitación.

En este trabajo, se han obtenido distintas muestras de  $\alpha$ -cuarzo y  $\text{SiO}_2$  amorfo por método hidrotermal según los procedimientos que se describen a continuación:

#### A.1. Preparación de $\alpha$ -cuarzo (CUA(S1))

Se obtuvo una muestra de  $\alpha$ -cuarzo por tratamiento hidrotermal de sílice amorfa comercial (Cab-osil M-5) a  $170^\circ\text{C}$  y 10 at., en medio alcalino (KOH, 0.1M), durante un período de 10 días (50). La mezcla de reacción, constituida por 400 mg de Cab-oil y 50 cc de KOH, se mantuvo agitada durante todo el proceso. Una vez finalizada la reacción, se dejó enfriar el autoclave y el precipitado obtenido fué lavado con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y secado a  $60^\circ\text{C}$ . Se obtuvieron partículas de  $\alpha$ -cuarzo con tamaño medio de  $0.5\ \mu\text{m}$  y formas laminares heterogéneas (Fig. 40).

Con objeto de conseguir partículas de  $\alpha$ -cuarzo con formas distintas a las anteriores, se realizaron varios experimentos similares al descrito, pero introduciendo en la mezcla reactivo distintos aniones y cationes. Así, se añadieron iones sulfato en relación molar  $\text{SiO}_2/\text{sulfato} = 4$  y 2, fosfato en relación  $\text{SiO}_2/\text{fosfato} = 4$ , y  $\text{Al}^{+3}$  en relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}^{+3} = 10$ . Sin embargo, la adición de aniones no alteró el producto obtenido ni la forma de sus partículas, mientras que la adición de  $\text{Al}^{+3}$  dió lugar a la formación de distintas fases además de  $\alpha$ -cuarzo.

#### A.2. Preparación de $\text{SiO}_2$ amorfo (SIL(S4))

Se obtuvo una muestra de  $\text{SiO}_2$  amorfo por tratamiento hidrotermal de Cab-osil M-5 en medio amoniacal (8M) a  $170^\circ\text{C}$  y 15at con agitación, durante 7 días. Las cantidades de reactivos utilizadas fueron 400 mg de Cab-osil y 50 cc de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Una vez enfriado el sistema, el precipitado obtenido fué lavado para eliminar la posible contaminación con amoníaco y se dejó secar a  $60^\circ\text{C}$ . Se obtuvieron partículas amorfas de  $\text{SiO}_2$  con tamaño medio de  $\sim 0.2 \mu\text{m}$  y formas elipsoidales (Fig. 50).

#### 3.1.1.4. Fusión en llama

La tecnología de la llama, usada desde muy antiguo, es una de las de mayor aplicación en la preparación de materiales microcristalinos a nivel industrial (51). Para la obtención de óxidos generalmente se utilizan haluros metálicos como materiales de partida, los cuales pueden oxidarse y/o hidrolizarse en el interior de una llama de  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . Sin embargo, esta tecnología también puede emplearse para la producción de partículas esféricas por fusión de microcristales heterogéneos y posterior solidificación de las gotas fundidas (52).

#### A.1. Preparación de $\text{TiO}_2$ (RUT(S4))

Se ha estudiado una muestra de  $\text{TiO}_2$  obtenida según el método descrito por Morimoto y Kittaka (53), por fusión, en una llama de  $\text{H}_2/\text{O}_2$  ( $2300^\circ\text{K}$ ), de microcristales heterogéneos

obtenidos por hidrólisis de  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ . Esta muestra nos ha sido suministrada por el profesor T. Morimoto al que expresamos nuestro agradecimiento por su colaboración. Las partículas obtenidas (Figs. 54 y 55) presentaban forma esférica, tamaño heterogéneo (1-7  $\mu\text{m}$ ) y estructura de anatasa, transformándose en rutilo por calentamiento a  $900^\circ\text{C}$  durante 15 horas.

### 3.1.2. Muestras comerciales

En este trabajo se han utilizado diferentes muestras de origen comercial cuyo origen y características se presentan en la Tabla III. El interés de su estudio radica no sólo en su carácter heterogéneo como se ha dicho anteriormente, sino también en su extendido uso por la comunidad científica.

## 3.2. Técnicas experimentales

### 3.2.1. Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 580 B de doble haz, equipado con estación de datos M-3500 de la misma marca. Mediante este sistema es posible reproducir los espectros a la escala deseada. En las condiciones de trabajo, la resolución fué superior a  $2\text{ cm}^{-1}$  y la reproducibilidad de las medidas obtenidas a diferentes diluciones fué excelente.

TABLA III. Denominación, origen y características morfológicas de las muestras comerciales.

DENOMINACION	ORIGEN	FORMA Y TAMAÑO (µm) DE LAS PARTICULAS
RUT(C1)	Tioxide International Incorporation	Láminas y cilindros 0.04-0.2 (Fig. 32)
CUH(C1)	Fontainebleau	Láminas heterogéneas Heterogéneo (Fig. 40)
SIL(C1)	Cab-osil M-5 (Fluka)	Esferas
SIL(C2)	Vidrio fundido	—

El método de preparación de las muestras se escogió de acuerdo con la matriz empleada. Así, para KBr, CsI y TlCl, se utilizaron pastillas obtenidas por prensado ( $\sim 5000 \text{ Kp/cm}^2$ ) de la mezcla formada por la muestra ( $\sim 2 \text{ mg}$ ) y la matriz ( $\sim 300 \text{ mg}$ ). Para obtener espectros en nujol, se formó una pasta con una pequeña cantidad de muestra ( $\sim 4 \text{ mg}$ ) y unas gotas de nujol, que después de homogeneizada, fué depositada sobre un cristal transparente a la radiación infrarroja en la zona estudiada. Las bandas de absorción del nujol fueron restadas de los espectros estudiados. La obtención de los espectros de las muestras en aire se llevó a cabo depositando unas gotas de una suspensión, constituida por una pequeña cantidad de muestra en  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, sobre un cristal de AgCl o KRS-5 (ambos transparentes en la región estudiada), que posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente.

### 3.2.2. Difracción de rayos X

En este trabajo, se utilizó la difracción de rayos X como única técnica de identificación de las fases cristalinas. Los diagramas de difracción fueron obtenidos en un difractómetro Philips 1710 con monocromador de grafito, empleando la radiación  $\text{K}\alpha$  del Cu. En las condiciones de trabajo, la resolución obtenida fué de  $0.05^\circ$  ( $2\theta$ ). Las muestras fueron dispuestas en un portamuestras convencional con geometría plana.

### 3.2.3. Microscopía electrónica

En general, la determinación de la forma y el tamaño de las partículas de las muestras estudiadas en este trabajo ha sido llevada a cabo mediante microscopía electrónica de barrido. Sin embargo, para las muestras de tamaño de partícula muy pequeño, ha sido necesario emplear la técnica de transmisión. Para la técnica de barrido se han utilizado los microscopios Zeiss DSM-950 e ISI DS-130, y para la técnica de transmisión los microscopios Philips 300 y Siemens Elmiskop 102. Para ambas técnicas, las muestras fueron preparadas dispersando pequeñas cantidades de sólido (según la dilución deseada) en  $H_2O$  destilada y depositando posteriormente unas gotas de dicha dispersión sobre el portamuestras, que se dejaron secar a temperatura ambiente. Algunas muestras fueron observadas mediante la técnica de barrido, después de haber sido depositadas directamente sobre el portamuestras y fijadas con un pegamento especial.

### 3.2.4. Método de cálculo

Todos los cálculos fueron llevados a cabo en un ordenador Hewlett-Packard 9845B, mediante un programa escrito en HP-BASIC. Las constantes ópticas utilizadas para la realización de los cálculos correspondientes a cada compuesto se presentan en el apéndice. Es necesario hacer dos puntualizaciones referentes a dichos cálculos:



i) En general se ha supuesto que los ejes morfológicos de los microcristales coinciden con los ejes cristalográficos.

ii) En el caso de partículas no esféricas se ha supuesto que el eje c cristalográfico coincide con el eje de revolución del elipsoide. La validez de esta suposición será demostrada en el Capítulo 6.

### 3.2.5. Comparación entre los espectros experimentales y los calculados

Las teorías objeto de este estudio serán analizadas por comparación entre los espectros experimentales y los calculados. En relación con esta comparación hay que tener en cuenta las siguientes puntualizaciones:

i) Mientras que no se especifique lo contrario, se supondrá que los espectros experimentales han sido obtenidos empleando KBr como matriz, por ser ésta la más comúnmente usada en espectroscopía infrarroja. Los cálculos correspondientes se han realizado por tanto, utilizando la constante dieléctrica de este material ( $\epsilon_m = 2.25$ ).

ii) Los valores experimentales de la absorbancia se han adaptado de modo que su valor máximo coincida con el valor máximo calculado para el coeficiente de absorción (en TCDP) o para las secciones eficaces (en TAS).

iii) Como consecuencia de los errores cometidos en la determinación de las constantes ópticas de los materiales ( $\sim 10\%$ ), en la obtención de los espectros experimentales (error en frecuencia  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ) y en la determinación de las frecuencias de las bandas de los espectros calculados ( $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ), desviaciones de  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  entre la frecuencia de las bandas experimentales y la de las teóricas, no se considerarán significativas.

iv) La anchura de las bandas experimentales es el resultado de la contribución de una serie de factores difíciles de evaluar con exactitud en la mayor parte de los casos. Estos factores sólo serán analizados en detalle para el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Cap. 5).

#### 4. ANALISIS COMPARATIVO DE LA TCDP Y LA TAS

Existen dos factores que distinguen esencialmente la TCDP y la TAS (Cap. 2):

- i) Sólo la TAS tiene en cuenta el fenómeno del "scattering".
- ii) Sólo la TCDP considera las posibles interacciones entre las partículas polarizadas.

Por tanto, ambas teorías sólo podrán ser comparadas en aquellos casos en que la interacción entre las partículas y el fenómeno de "scattering" sean despreciables. Para determinar en que condiciones se cumplen las anteriores aproximaciones, analizaremos en primer lugar la contribución del fenómeno del "scattering" a la extinción total.

#### 4.1. Contribución del fenómeno de "scattering"

Como puede deducirse de las ecuaciones (2.30 a 2.35), el valor del término de "scattering" ( $C_{sca}$ ) a una frecuencia dada es función de la naturaleza del material y de la forma y el volumen de sus partículas. Para analizar la contribución del fenómeno de "scattering" a la extinción total se han calculado los espectros de extinción, "scattering" y absorción en función de cada uno de estos factores por separado. En primer lugar si fijamos el material ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y la forma de sus partículas (esferas),  $C_{sca}$  sólo dependerá de  $V$ . Para ilustrar esta dependencia, en la Figura 7 se presentan, en forma logarítmica, las sec-

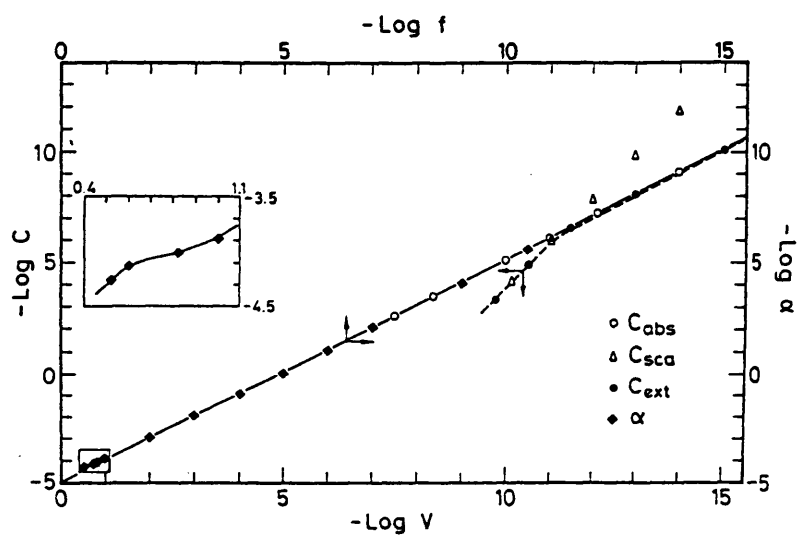


Fig. 7. Comparación entre la TCDP (—) y la TAS (---):  $\alpha$  = coeficiente de absorción,  $f$  = factor de llenado,  $C$  = secciones eficaces,  $V$  = volumen de partícula. Los cálculos han sido efectuados para esferas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

ciones eficaces correspondientes al máximo de mayor frecuencia en función de  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) para el material anteriormente considerado. Se ha elegido este máximo porque los efectos del "scattering" son más acusados cuanto mayor es la frecuencia (Ec. 2.30-2.35). En dicha figura puede observarse que para  $V < 10^{-11}$  (diámetro de partícula,  $d_p \sim 2 \mu\text{m}$ ),  $C_{\text{ext}} \approx C_{\text{abs}}$  por lo que la contribución del fenómeno de "scattering" a la extinción total puede ser despreciada. Por el contrario para  $V > 10^{-11}$ ,  $C_{\text{ext}} \approx C_{\text{sca}}$  y por tanto, el fenómeno de la extinción está prácticamente dominado por el "scattering".

Para determinar la influencia de la naturaleza del material y de la forma de sus partículas sobre el fenómeno de "scattering", se han realizado cálculos similares a los anteriores para formas distintas a la esfera y para otros óxidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ), obteniéndose un valor límite de  $V$  similar al anteriormente determinado ( $10^{-11}$ ). Por tanto, el factor que determina fundamentalmente la contribución del término de "scattering" a la extinción total es el volumen de las partículas.

Por otra parte, conviene señalar que desde el punto de vista cualitativo, la única diferencia observable entre el espectro de absorción y el de "scattering" es la intensidad relativa de las bandas de absorción, como se observa en la Figura 8. En esta figura también se pone de manifiesto que para  $V = 10^{-11} \text{ cm}^3$ ,  $C_{\text{ext}}$  presenta contribución de ambos términos,

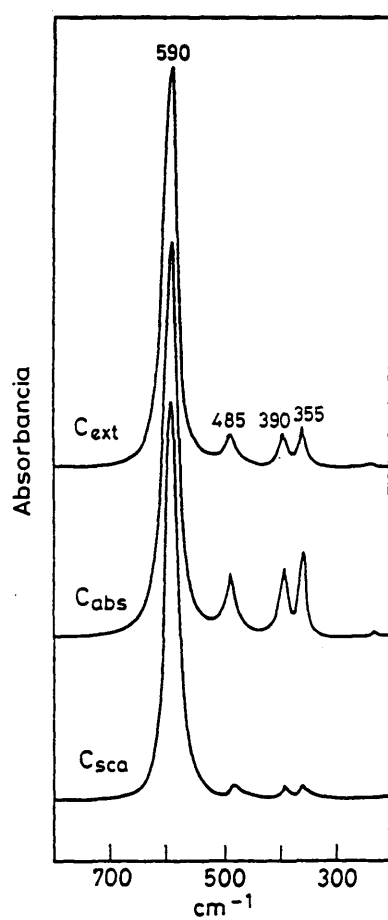


Fig. 8. Espectros calculados para esferas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $V = 10^{-11} \text{ cm}^3$ ), mediante la TAS.

$C_{sca}$  y  $C_{abs}$ . Sin embargo, los cálculos efectuados muestran que para volúmenes superiores a  $10^{-11} \text{ cm}^3$ , el espectro de extinción coincide prácticamente con el de "scattering" (Fig. 8a) y para volúmenes inferiores, con el de absorción (Fig. 8b).

De este estudio se deduce que la TCDP y la TAS podrán compararse para partículas de tamaño inferior a  $\sim 2 \text{ m}$  ( $V \approx 10^{-11} \text{ cm}^3$ ), condiciones en las que el fenómeno de "scattering" puede despreciarse y por tanto sólo deberá considerarse el fenómeno de absorción.

#### 4.2. Comparación teórica de la TCDP y la TAS

Consideremos una pastilla de espesor  $X$  y superficie circular  $S$  constituida por  $N_p$  partículas (de tamaño inferior a  $2 \text{ }\mu\text{m}$ ) inmersas en un medio no absorbente, sobre la que incide una radiación ( $\lambda > 2 \text{ }\mu\text{m}$ ). Según la TAS (Cap. 2) la energía extinguida por dichas partículas coincide con la energía absorbida, la cual, expresada en unidades de área, viene dada por:

$$N_p C_{abs} = \frac{I_0 - I}{I_0} S \quad (4.1)$$

Debe hacerse notar que esta expresión sólo es válida para aquellos casos en que la interacción entre las partículas sea despreciable (Cap. 2), lo cual, según la TCDP, equivale a considerar que el factor de llenado ( $f$ ) es muy pequeño.



Teniendo en cuenta el valor de  $f$  dado por:

$$f = \frac{N_p V}{V_T} \quad (4.2)$$

donde  $V_T$  = volumen total de la pastilla =  $SX$ ,  
y la ley de Lambert-Beer (Ec. 2.18), la ecuación (4.1) puede escribirse como:

$$I_0 C_{abs} \frac{SXf}{V} = (I_0 - I_0 e^{-\alpha x}) S \quad (4.3)$$

siendo  $\alpha$  = coeficiente de absorción.

De esta expresión se deduce que:

$$e^{-\alpha x} = 1 - C_{abs} \frac{Xf}{V} \quad (4.4)$$

Desarrollando  $e^{-\alpha x}$  en serie y despreciando términos de orden  $>2$  (puesto que  $\alpha x \ll 1$ ), se obtiene:

$$e^{-\alpha x} = 1 - \alpha x \quad (4.5)$$

Sustituyendo este valor de  $e^{-\alpha x}$  en la ecuación (4.4) y ordenando términos, se llega a la conclusión:

$$\frac{C_{abs}}{V} = \frac{\alpha}{f} \quad (4.6)$$

Por tanto, la TCDP y la TAS son directamente proporcionales cuando las partículas tienen tamaños inferiores a  $2 \mu m$  y no interaccionan entre sí ( $f$  pequeño). Esta proporcionalidad

implica que la posición, anchura e intensidad relativa de las bandas de los espectros calculados por ambas teorías coinciden. Por tanto, desde este punto de vista y para nuestro estudio, dichas teorías pueden considerarse equivalentes. Con objeto de determinar en que rango de valores de  $f$  se cumple esta equivalencia, en la Figura 7 también se representan (en forma logarítmica) los valores de  $\alpha$  en función de  $f$  para partículas esféricas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Como puede observarse  $C_{\text{abs}}$  y  $\alpha$  sólo coinciden para valores de  $f < 0.1$ . Consecuentemente para valores superiores a este límite, la interacción entre las partículas no puede despreciarse. Como se verá más adelante, los efectos de esta interacción se traducen en variaciones de la posición, anchura e intensidad relativa de las bandas. La magnitud de tales efectos y por tanto el límite concreto de  $f$ , depende de la naturaleza del sólido considerado. Esto se ilustra claramente en la Figura 9 en la que se presenta la variación de la frecuencia de la banda de absorción más intensa del espectro calculado para los distintos óxidos estudiados (hematites, rutilo y  $\alpha$ -cuarzo), en función de  $\log f$ . La observación de esta figura pone de manifiesto que efectivamente el valor de  $f$  a partir del cual, la interacción entre las partículas deja de ser despreciable, depende del material, siendo menor para el rutilo que para los demás óxidos. Así mismo, para un  $f$  dado, el valor de  $\Delta\omega$  sigue el orden rutilo > hematites >  $\alpha$ -cuarzo. De este comportamiento se deduce que la interacción entre las partículas tiene mayor efecto en el espectro infrarrojo del rutilo y menor en el del  $\alpha$ -cuarzo, lo cual está de acuerdo con el valor de las constantes dieléctricas y el carácter polarizable de estos óxidos.

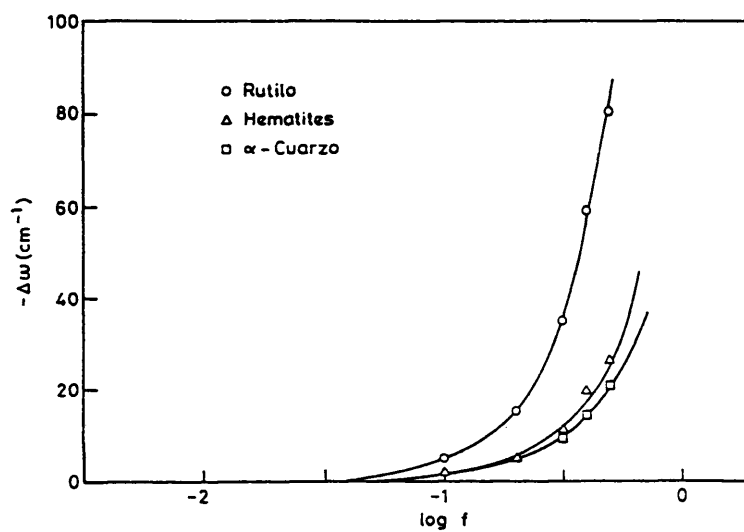


Fig. 9. Variación de la frecuencia de la banda de máxima absorción en función del factor  $f$ . Los cálculos han sido realizados para partículas esféricas de distintos óxidos.

Por último, debe puntualizarse que el límite de  $f$  a partir del cual, pueden detectarse los efectos de la interacción entre las partículas, depende de la forma de las mismas y de la naturaleza de la absorción. En este estudio se han elegido partículas esféricas y la banda más intensa del espectro en todos los casos, porque para estas condiciones los efectos de dicha interacción son más notables.

De este estudio podemos concluir que la TCDP y la TAS son equivalentes en aquellos casos en que el fenómeno de "scattering" y la interacción entre partículas sea despreciable. La primera condición es necesaria para que puedan obtenerse espectros experimentales de buena calidad y reproducibles. Por tanto desde el punto de vista práctico, podemos considerar que la TAS es un caso particular de la TCDP, ya que sólo ésta permite tener en cuenta las interacciones entre los microcristales. Debido a que los fenómenos de agregación responsables de dicha interacción son inherentes a las partículas de un sólido microcristalino, sólo se estudiará la aplicabilidad experimental de la TCDP.

## 5. ANALISIS EXPERIMENTAL DE LA TCDP

## 5.1. Análisis de la TCDP en sólidos microcristalinos homogéneos: hematites

### 5.1.1. Consideraciones previas

Con objeto de ilustrar la variabilidad que pueden presentar las frecuencias de las bandas de absorción del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en función de la forma de sus partículas, en la Figura 10 se presenta la evolución con el factor  $g$ , de los modos de vibración de este sólido. En esta figura puede observarse que la frecuencia del modo a  $227\text{ cm}^{-1}$  es prácticamente constante e independiente de la forma de las partículas mientras que la de los restantes modos varía de manera mucho más significativa. Este comportamiento puede explicarse de acuerdo con la naturaleza de los modos, teniendo en cuenta la diferencia entre las polarizabilidades óptica y estática de los iones que está relacionada con sus movimientos en el infrarrojo. Esta diferencia es mayor para el ión óxido ( $\sim 1.06$ ) que para el férrico ( $\sim 0.02$ ). Consecuentemente, para el modo a  $227\text{ cm}^{-1}$ , asignado a movimientos de los iones  $\text{Fe}^{+3}$  (54), los efectos de polarización deben ser menos acusados que para los restantes modos, asociados a movimientos de los iones  $\text{O}^{2-}$  (54). En la Figura 10 también se observa que para un mismo valor de  $g$ , la frecuencia de cada modo tiende a disminuir al aumentar la constante dieléctrica del medio, que es una de las características de los modos superficiales (10). Este tipo de gráficas puede ser útil para determinar la forma de las partículas de un sólido una vez conocidas las frecuencias experimentales de su espectro de absorción (22). Hay que hacer notar que en el caso en que existan

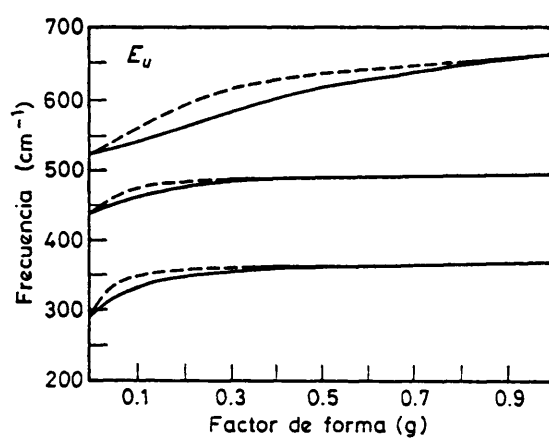
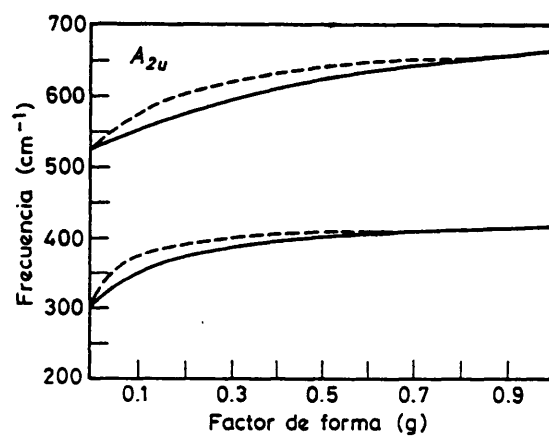


Fig. 10. Evolución de la frecuencia de los modos de vibración del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en función del factor de forma para distintas matrices: (---) aire ( $\epsilon_m = 1$ ), (—) KBr ( $\epsilon_m = 2.25$ ).

fenómenos de agregación. entre las partículas, estos cálculos sólo tendrán carácter orientativo ya que estos fenómenos también afectan a la frecuencia de las bandas del espectro.

El efecto de la forma de las partículas sobre el espectro infrarrojo de un sólido microcristalino no sólo consiste en variaciones de la frecuencia de las bandas, sino también en variaciones de su anchura e intensidad relativa. Para ilustrar este comportamiento, en la Figura 11 se presentan los espectros de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  calculados para distintas formas límite (cilindro, esfera y lámina), junto con el que se obtendría para un monocristal, si fuera posible registrar su espectro de absorción (Apéndice). En esta figura puede observarse que para el cilindro se obtienen dos bandas cuya frecuencia corresponde a la de los modos  $A_{2u}$  transversales ( $g_1 = 0$ ), mientras que la frecuencia de las demás bandas está comprendida entre los valores de  $\omega_T$  y  $\omega_L$  correspondientes a los modos  $E_u$  ( $g_2 = g_3 = 0.5$ ) y por tanto, deben ser asignadas a modos superficiales. Para la esfera sin embargo ( $g_1 = g_2 = g_3 = 0.33$ ), todas las bandas corresponden a modos superficiales ( $\omega_T < \omega < \omega_L$ ). En este caso hay que hacer notar, que la banda a  $590\text{ cm}^{-1}$  es realmente el resultado de la contribución de un modo  $A_{2u}$  ( $\omega_T = 526\text{ cm}^{-1}$ ) y otro  $E_u$  ( $\omega_T = 524\text{ cm}^{-1}$ ). En el caso de la lámina se obtiene una banda a  $662\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a un modo  $A_{2u}$  longitudinal ( $\omega_T = 526\text{ cm}^{-1}$ ) de acuerdo con el valor de  $g_1$  para esta geometría ( $g_1 = 1$ ). Análogamente, debería observarse el otro modo longitudinal de simetría  $A_{2u}$  ( $\omega_T = 299\text{ cm}^{-1}$ ), sin embargo, su baja intensidad impide su observación. Las restantes bandas presentan las frecuencias correspondientes a los



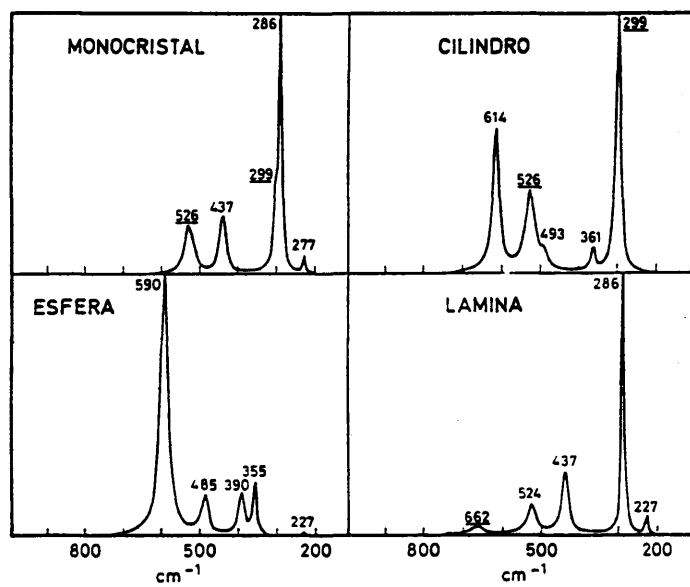


Fig. 11. Espectros calculados para partículas aisladas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con distinta morfología. Las bandas correspondientes a los modos  $A_{2u}$  han sido subrayadas.

modos  $E_u$  transversales ya que  $g_2 = g_3 = 0$ . Para el monocristal sólo se observarían los modos transversales ( $A_{2u}$  y  $E_u$ ) pues en este caso no habría polarización ( $g_1 = g_2 = g_3 = 0$ ). De lo expuesto anteriormente podemos deducir que sólo para el caso de láminas pueden observarse modos longitudinales, lo cual está de acuerdo con los experimentos llevados a cabo por Berreman (27).

En cuanto a la intensidad relativa de las bandas de absorción podemos observar en la Figura 11, que aquellas que presentan mayor variabilidad son las correspondientes al modo  $A_{2u}$  de  $\omega_T = 299 \text{ cm}^{-1}$  y al modo  $E_u$  de  $\omega_T = 286 \text{ cm}^{-1}$ . Así, la intensidad del modo  $A_{2u}$  pasa de ser máxima en el caso del cilindro, a mínima en el caso de la lámina, hasta tal punto que para esta morfología, dicha banda no puede observarse. De igual forma, la intensidad del modo  $E_u$  es máxima en el caso de la lámina ( $286 \text{ cm}^{-1}$ ) y muy débil en el caso del cilindro ( $361 \text{ cm}^{-1}$ ). Hay que señalar que la gran intensidad de la banda a  $590 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro de la esfera, es debida a la contribución de un modo  $A_{2u}$  ( $\omega_T = 526 \text{ cm}^{-1}$ ) y un modo  $E_u$  ( $\omega_T = 524 \text{ cm}^{-1}$ ), como se ha dicho anteriormente.

Los resultados mostrados anteriormente para el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Figs. 10 y 11) justificarían la gran variabilidad de los espectros publicados en la bibliografía para este compuesto (Tabla IV).

### 5.1.2. Efecto del tamaño de partícula y de la cristalinidad

Diversos autores han sugerido que factores tales como diferencias en cristalinidad y/o en tamaños de partícula, pueden afectar al espectro infrarrojo de un sólido microcristalino (23-24, 60). Como estos factores no son tenidos en cuenta por la TCDP, es necesario evaluar los efectos de los mismos, antes de pasar al análisis de la aplicabilidad de la TCDP a casos experimentales.

En el estudio del efecto del tamaño sobre el espectro infrarrojo de la hematites, sólo será considerado el caso de partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda de la radiación incidente ( $\lambda_i \sim 10 \mu\text{m}$ ), con objeto de evitar el fenómeno de "scattering" y que al mismo tiempo, pueda ser aplicable la TCDP.

Los espectros obtenidos para muestras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  constituidas por partículas esféricas homogéneas de  $\sim 0.1$  y  $\sim 1.3 \mu\text{m}$  se presentan en la Figura 12. Como puede observarse, ambos espectros no muestran diferencias apreciables, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos del análisis teórico de TCDP y la TAS (Cap. 4) según los cuales, para tamaños de partícula inferiores a  $\sim 2 \mu\text{m}$ , el espectro infrarrojo de un sólido microcristalino debe ser independiente de dicho tamaño. Hay que señalar, que si bien las partículas de  $1.3 \mu\text{m}$  presentan forma cúbica, Fuch (61) demostró que el espectro de pequeñas partículas cúbicas debe presentar los mismos modos que el de esferas más una serie de modos de pequeña intensidad a

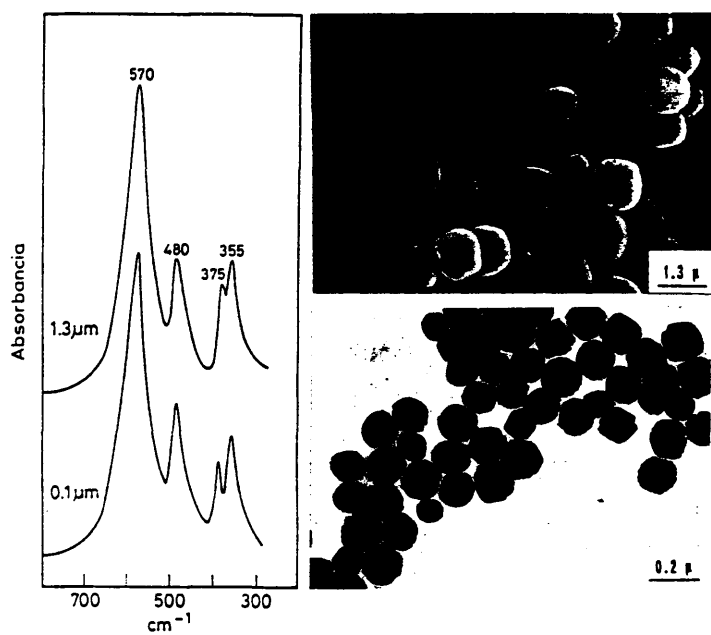


Fig. 12. Micrografías y espectros infrarrojos de dos muestras homogéneas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  constituidas por partículas esféricas de distinto tamaño: 0.1  $\mu\text{m}$  (HEM(S2)) y 1.3  $\mu\text{m}$  (HEM(S3)).

frecuencias próximas a las de aquellos, que no serían detectables experimentalmente. Por ello, desde un punto de vista práctico, los cubos pueden ser considerados como partículas esféricas.

Resultados similares se obtienen para partículas de tamaños aún más pequeños que los anteriormente considerados. Estas partículas, en el caso del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , pueden obtenerse por hidrólisis de una disolución concentrada de  $\text{FeCl}_3$  en presencia de hidróxido amónico concentrado. En estas condiciones, la reacción de hidrólisis es muy rápida, formándose gran cantidad de núcleos que dan lugar a numerosas partículas de pequeño tamaño (62). El espectro infrarrojo de esta muestra se presenta en la Figura 13 junto con el obtenido después de ser calentada a  $250^\circ\text{C}$  durante varias horas. Como puede observarse, ambos espectros no presentan importantes diferencias aunque el tamaño de partícula aumentó como consecuencia del calentamiento, debido a un proceso de sinterización. Las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica (Fig. 13) muestran que el tamaño de partícula pasó a ser de  $\sim 200 \text{ \AA}$  a  $\sim 700 \text{ \AA}$ .

Las variaciones en cristalinidad de un sólido microcristalino suelen atribuirse a diferencias en el tamaño de sus partículas y/o a la presencia de defectos estructurales. Rendón y col. (63) encontraron que muestras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtenidas por descomposición térmica de goetita, con distinta cristalinidad e igual tamaño de partícula, presentaban el mismo espectro infrarrojo. Este resultado junto con los obtenidos en este trabajo, parecen indicar que las diferencias de cristali

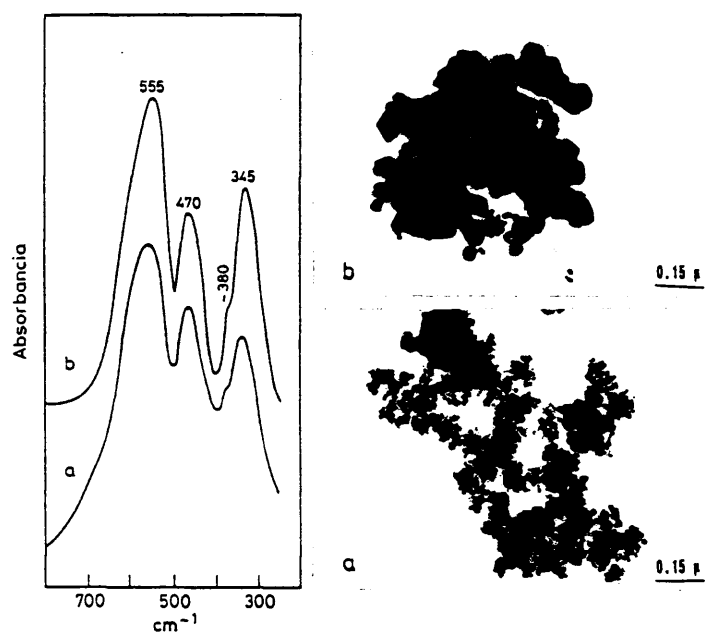


Fig. 13. Micrografías y espectros infrarrojos de la muestra de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtenida por hidrólisis de una disolución de  $\text{FeCl}_3$  en presencia de  $\text{NH}_4\text{OH}$ : a) original, b) calentada a  $250^\circ\text{C}$ , 5 h.

nidad no tienen efectos apreciables sobre el espectro infrarrojo de la hematites, en contra de lo que ha sido sugerido por otros autores (23-24, 60).

### 5.1.3. Efecto de la forma de las partículas

#### a) Esferoide prolato

Debido a la gran homogeneidad que presentan las partículas de la muestra HEM (S1), los valores de los factores  $g$  correspondientes a dichas partículas, se obtuvieron de acuerdo con las relaciones axiales observadas mediante microscopía electrónica (Fig. 14), aplicando las relaciones dadas por Osborn (16). El espectro calculado para partículas aisladas ( $f = 0.0001$ ), con los valores de  $g$  así obtenidos ( $g_1 = 0.08$ ,  $g_2 = g_3 = 0.46$ ), se presenta junto con el experimental en la Figura 14. La comparación entre ambos espectros pone de manifiesto un desplazamiento casi general de las frecuencias de las bandas experimentales hacia valores más bajos que en el calculado, llegando a ser de  $30 \text{ cm}^{-1}$  para la banda a  $580 \text{ cm}^{-1}$  y de  $20 \text{ cm}^{-1}$  para la banda a  $320 \text{ cm}^{-1}$ . El acuerdo entre ambos espectros puede mejorarse si en el cálculo se considera que las partículas están agregadas mediante un aumento del valor de  $f$ , lo cual estaría de acuerdo con el carácter débilmente magnético de la hematites (64). En efecto, en la Figura 14b se presenta el espectro calculado para  $f = 0.6$ , cuyo grado de acuerdo con el experimental es considerablemente mejor que el obtenido para partículas aisladas, si bien aún presenta dife-

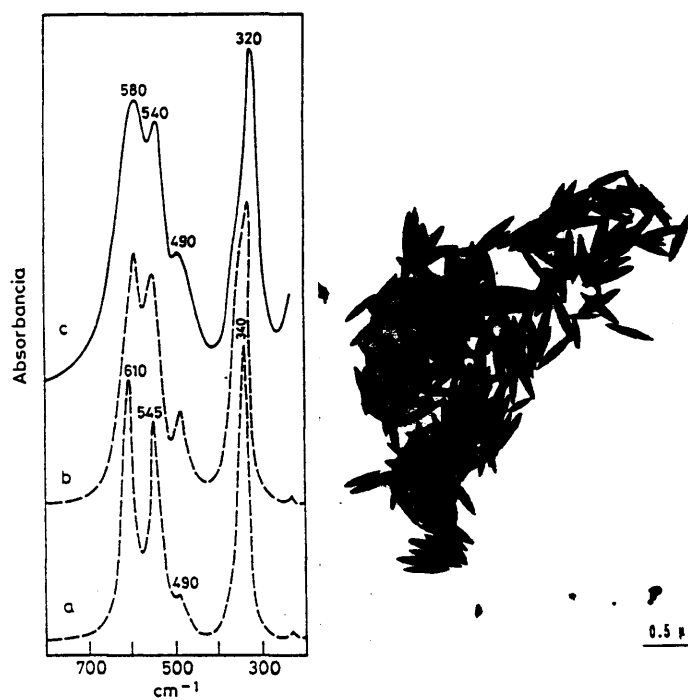


Fig. 14. Micrografía y espectros infrarrojos de la muestra de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  HEM(S1); (—) experimental, (---) calculados: a) partículas aisladas ( $f = 0.0001$ ), b) partículas agregadas ( $f = 0.6$ ).



rencias en cuanto a la anchura de las bandas. Este aspecto que como se verá, es común a todos los casos estudiados, será comentado en detalle en la sección 5.1.6.

#### b) Esferas

El espectro experimental de la muestra constituida por partículas esféricas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\sim 0.1 \mu\text{m}$ ) se presenta en la Figura 15 junto con el calculado para partículas aisladas ( $f = 0.0001$ ). Al igual que ocurría para la muestra HEM(S1), las bandas experimentales aparecen desplazadas hacia menores frecuencias que las teóricas, siendo el máximo desplazamiento ( $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ ), el correspondiente a la banda más intensa ( $575 \text{ cm}^{-1}$ ). Así mismo, existen discrepancias entre ambos espectros en cuanto a la anchura e intensidad relativa de las bandas. Estas diferencias pueden minimizarse (Fig. 15b) si consideramos, como en el caso anterior, que las partículas están agregadas ( $f = 0.3$ ). No obstante, también en este caso la anchura de bandas es ligeramente superior en el espectro experimental.

Finalmente, conviene señalar que desde un punto de vista comparativo y de acuerdo con el análisis de los espectros, las partículas esféricas presentan un valor de  $f$  (0.3) menor que las elipsoidales (0.6).

#### c) Láminas

Para las muestras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cuyas partículas presentan formas laminares, las observaciones mediante microscopía elec

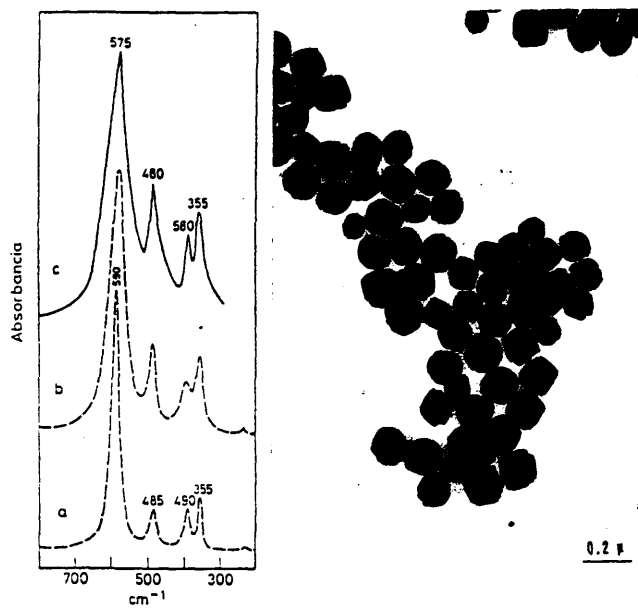


Fig. 15. Micrografía y espectros infrarrojos de la muestra de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  HEM(S2); (—) experimental, (---) calculados: a) partículas aisladas ( $f = 0.0001$ ), b) partículas aisladas ( $f = 0.3$ ).

trónica (Fig. 16) no permiten determinar las relaciones axiales de las partículas debido a su pequeño espesor y por tanto, no pueden calcularse los valores de  $g$  de la misma forma que en el caso de las partículas elipsoidales. Por ello, el ajuste entre los espectros experimentales y teóricos se llevó a cabo mediante un procedimiento de prueba y error. En las Figuras 17 y 18 se presentan los espectros obtenidos para las muestras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  laminares (HEM(S4) a (S7)) junto con los calculados y sus correspondientes valores de  $g$ . A partir de estos valores y de las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica (Fig. 16), sí es posible ahora determinar el espesor de las partículas. Los espesores obtenidos oscilan entre  $420 \text{ \AA}$  para las láminas de hematites pura (Fig. 16a) y  $90 \text{ \AA}$  para las que tienen mayor proporción de Al (Fig. 16b). Esta disminución del espesor al aumentar el contenido de Al, está de acuerdo con los resultados observados previamente en hematites con distinta proporción de Al (65).

Debe señalarse que en los cálculos anteriores se ha despreciado el posible efecto de las impurezas de Al sobre las propiedades ópticas del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ello se justifica por la similitud que presentan los espectros infrarrojos de todas las muestras anteriores después de ser calentadas a  $800^\circ\text{C}$ , condiciones en las que la morfología de sus partículas es muy similar como consecuencia de la sinterización (66).

Por último, conviene puntualizar que para las muestras de partículas laminares se ha obtenido un buen grado de acuerdo entre los espectros experimentales y calculados sin

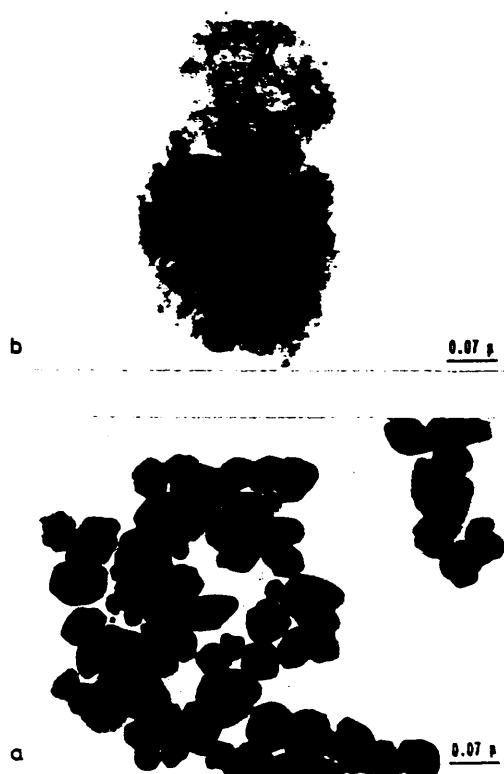


Fig. 16. Micrograffias de muestras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con formas de partícula laminares: a) HEM(S4), b) HEM(S7).

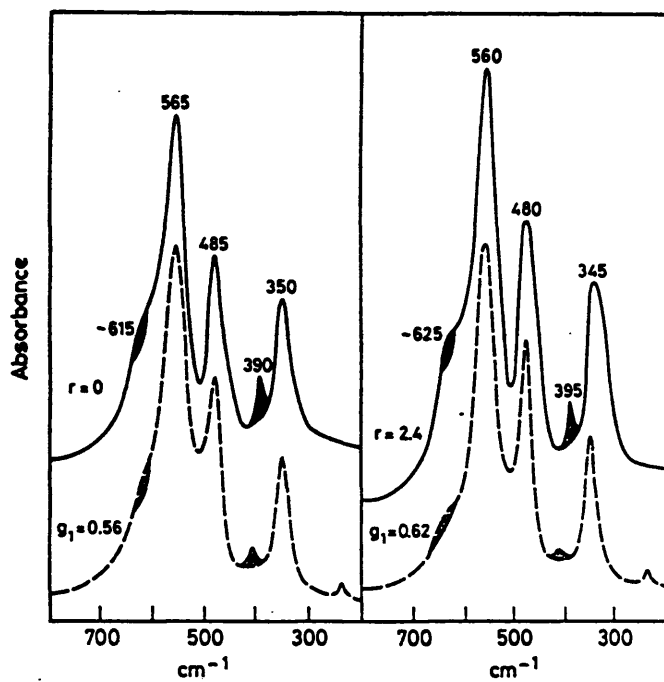


Fig. 17. Espectros infrarrojos de muestras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con forma laminar; (—) experimentales: izquierda HEM(S4), derecha HEM(S5), (---) calculados para partículas aisladas ( $f = 0.0001$ ).  $r = \frac{1}{2}$  molar de  $\text{Al}^{+3}$ . Las bandas rayadas corresponden a los modos  $A_{2u}$ .

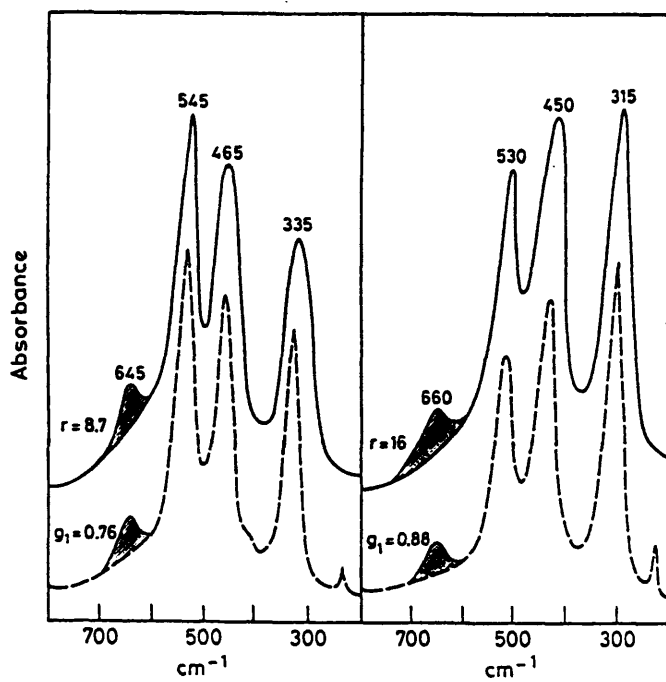


Fig. 18. Espectros infrarrojos de muestras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con forma laminar; (—): izquierda HEM(S6), derecha HEM(S7), (---) calculados para partículas aisladas ( $f = 0.0001$ ).  $r$  = % molar de  $\text{Al}^{+3}$ . Las bandas rayadas corresponden a los modos  $A_{2u}$ .

que haya sido necesario considerar fenómenos de agregación (Figs. 17 y 18). Las diferencias de agregación entre las distintas muestras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  estudiadas, serán discutidas en la sección 5.1.5.

De los resultados mostrados en esta sección podemos concluir que la TCDP permite tener en cuenta los cambios originados en el espectro infrarrojo del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  por variaciones en la forma de sus partículas, si bien en algunos casos es necesario considerar que éstas presentan un cierto grado de agregación definido por el valor de  $f$ .

#### 5.1.4. Efecto de la matriz

Como se deduce de las ecuaciones (2.12) y (2.23), el espectro infrarrojo de un sólido microcristalino está afectado por la matriz en que están inmersas sus partículas, a través de su constante dieléctrica ( $\epsilon_m$ ). Para analizar este efecto se han empleado partículas esféricas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ya que como puede observarse en la Figura 10, para esta morfología, las variaciones producidas en el espectro por la matriz deben ser más importantes. Así mismo, se han seleccionado matrices comunmente usadas en espectroscopía infrarroja que cubren un amplio rango de valores de  $\epsilon_m$ :  $\text{TiCl}$  ( $\epsilon_m = 5.1$ ),  $\text{CsI}$  ( $\epsilon_m = 3.02$ ),  $\text{KBr}$  ( $\epsilon_m = 2.25$ ) y  $\text{nujol}$  ( $\epsilon_m = 1.96$ ). Los espectros obtenidos para la muestra HEM(S1) en dichas matrices se presentan en la Figura 19. Como puede observarse, la diferencia más importante entre dichos espectros se refiere a una disminución de la frecuencia de las

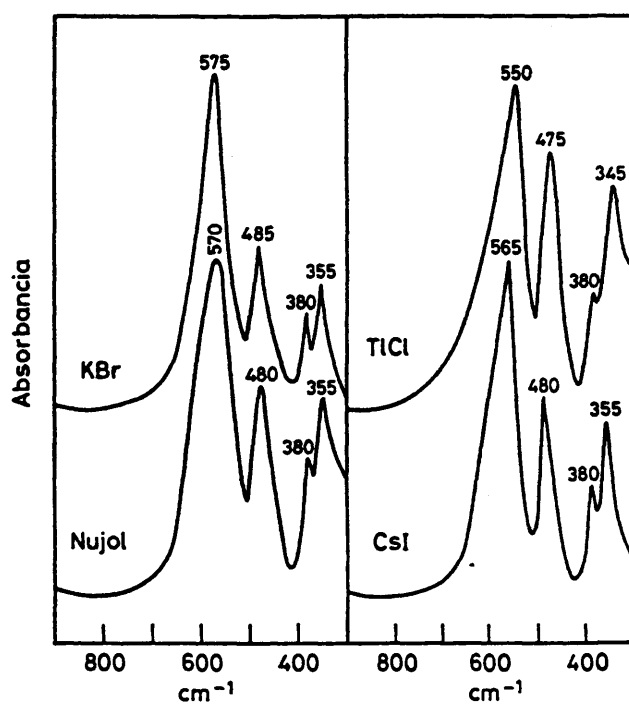


Fig. 19. Espectros infrarrojos de la muestra HEM(S2) obtenidos en distintas matrices: Nujol ( $\epsilon_m = 1.96$ ), KBr ( $\epsilon_m = 2.25$ ), CsI ( $\epsilon_m = 3.02$ ), TlCl ( $\epsilon_m = 5.1$ ).



bandas de absorción a medida que aumenta la constante dieléctrica de la matriz, de acuerdo con los cálculos teóricos (Fig. 10). No obstante, desde un punto de vista comparativo, esta variación en frecuencia debida a la matriz es menor que la originada por la forma de las partículas, lo cual debe ser atribuido a la pequeña variación existente entre los valores de  $\epsilon_m$  de las matrices. Además, en dicha figura también pueden observarse algunas diferencias en cuanto a la anchura e intensidad relativa de las bandas de absorción. Los efectos mencionados anteriormente pueden ser explicados por la TCDP cuando se consideran fenómenos de agregación entre las partículas, como se verá en el análisis detallado de cada uno de los espectros.

El espectro obtenido empleando TlCl se presenta en la Figura 20 junto con el calculado suponiendo que las partículas están aisladas ( $f = 0.0001$ ). La comparación entre ambos espectros pone de manifiesto algunas discrepancias en cuanto a la posición, anchura e intensidad relativa de las bandas. Sin embargo, al igual que en el caso de esta misma muestra diluida en KBr (Fig. 15), el grado de acuerdo entre ambos espectros mejora notablemente cuando en el cálculo se considera que las partículas están agregadas (Fig. 20b), si bien la anchura de las bandas experimentales sigue siendo algo mayor que la de las teóricas.

Cuando se compara el espectro obtenido para el mismo material empleando CsI como matriz con el calculado suponiendo que las partículas están aisladas (Fig. 21), se observan discrepan

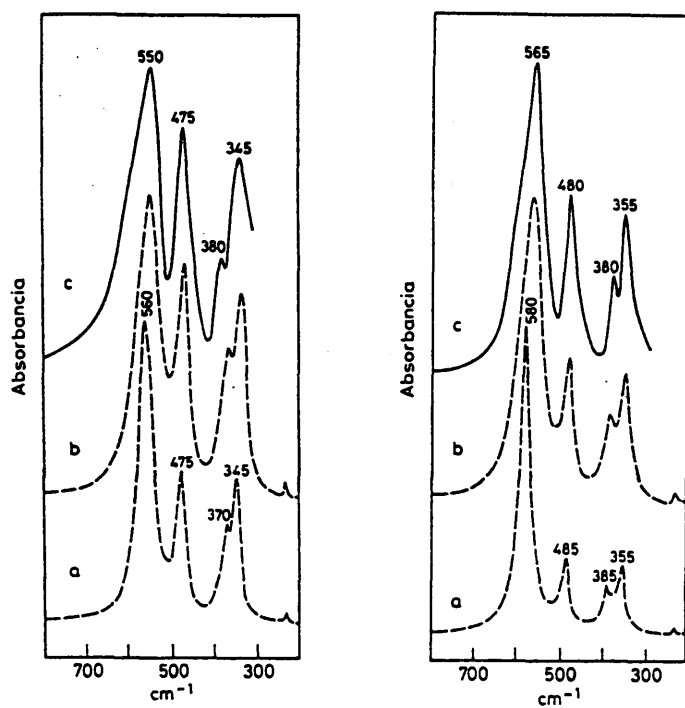


Fig. 20(izquierda): Espectros infrarrojos de la muestra de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  HEM(S2) en TlCl; (—) experimental, (---) calculados: a) partículas aisladas ( $f=0.0001$ ), b) partículas agregadas ( $f=0.3$ ).

Fig. 21(derecha): Espectros infrarrojos de la muestra de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  HEM(S2) en CsI; (—) experimental, (---) calculados: a) partículas aisladas ( $f=0.0001$ ), b) partículas agregadas ( $f=0.3$ ).

cias similares a las del caso anterior que de igual forma desaparecen prácticamente cuando se considera que las partículas están agregadas (Fig. 21b).

El caso del nujol presenta algunas particularidades respecto a los anteriormente tratados. Aunque en este caso también es necesario considerar que las partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  están agregadas para obtener un buen acuerdo entre el espectro experimental y el calculado (Fig. 22), el valor de  $f$  empleado (0.45) es superior al considerado en los casos de KBr,  $\text{C}_6\text{I}$  y  $\text{TlCl}$  ( $f = 0.3$ ). Así mismo, la anchura de las bandas del espectro obtenido en nujol es notablemente superior al obtenido en las demás matrices. Estos hechos que como veremos son consecuencia de la existencia de diferentes estados de agregación de las partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  serán comentados más ampliamente en las secciones 5.1.5 y 5.1.6.

Del estudio llevado a cabo anteriormente podemos concluir que las variaciones observadas entre los espectros infrarrojos del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtenidos en diversas matrices, pueden ser explicadas por la TCDP cuando se consideran fenómenos de agregación entre las partículas.

#### 5.1.5. Efecto de la agregación

Es bien conocido que existe una gran dificultad cuando se intenta dispersar totalmente las partículas de un sólido microcristalino y que esta dificultad aumenta para tamaños in

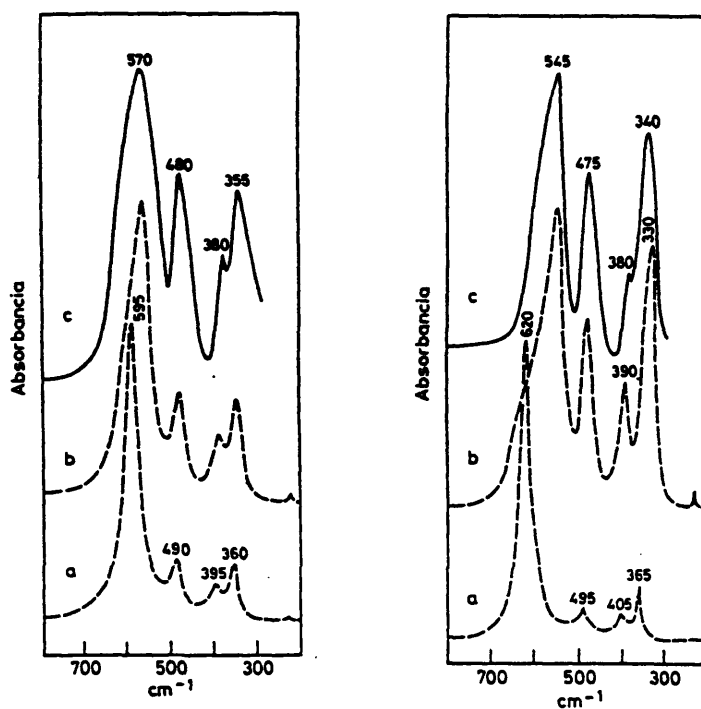


Fig. 22(izquierda): Espectros infrarrojos de la muestra de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  HEM(S2) en nujol, (—) experimental, (---) calculados: a) partículas aisladas ( $f=0.0001$ ), b) partículas agregadas ( $f=0.45$ ).

Fig. 23(derecha): Espectros infrarrojos de la muestra de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  HEM(S2) depositada sobre KRS-5; (—) experimental, (---) calculados: a) partículas aisladas ( $f=0.0001$ ), b) partículas agregadas ( $f=0.9$ ).

feriores a  $\sim 1 \mu\text{m}$  (67). Por tanto, parece lógico pensar que las partículas del material absorbente no estarán aisladas y perfectamente distribuidas en la matriz sino que por el contrario formarán agregados cuya naturaleza dependerá fundamentalmente de las propiedades intrínsecas del sólido. Para el material que nos ocupa,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , esta tendencia a agregarse puede verse reforzada por su carácter débilmente magnético (64).

Los efectos del fenómeno de la agregación entre las partículas de un sólido microcristalino sobre su espectro infrarrojo, han sido tratados por diversos autores (66, 68-72). Clippe y col. (68), considerando que la interacción que se produce entre las partículas agregadas es del tipo dipolo-dipolo, desarrollaron una teoría (CEL) que predice una disminución de la frecuencia de las bandas de absorción, respecto a la que correspondería a partículas aisladas, determinando la geometría del agregado su posición exacta. Como hemos visto anteriormente, la TCDP permite tener en cuenta este efecto, así como las variaciones de la anchura e intensidad relativa de las bandas de absorción, que también se producen como consecuencia del fenómeno de la agregación. Esta teoría, según demostraron Hayashi y col (70) por comparación con la teoría CEL, tiene en cuenta la interacción dipolar entre las partículas polarizadas de manera exacta para valores de  $f < 0.74$ , aunque estos autores postularon que debido a su carácter aproximado (no tiene en cuenta las interacciones multipolares), no debe aplicarse para valores de  $f > 0.4$ . Por tanto, el valor de  $f$  determinado mediante la TCDP nos proporcionará una estimación cuan

titativa del estado de agregación de las partículas de un sólido microcristalino. De esta manera, si comparamos los resultados obtenidos para las distintas formas de partícula de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , podemos observar que el valor de  $f$  necesario para obtener un buen acuerdo entre los espectros experimentales y los calculados, decrece en el orden: elipsoides > esferas > láminas (Figs. 14-18). Por tanto, puede concluirse que el grado de agregación de las partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  depende de su forma y sigue la secuencia anteriormente citada. Estas observaciones están de acuerdo con las llevadas a cabo por Cambier (73) según las cuales, las partículas de hematites tienden a poner en contacto sus caras paralelas al eje  $c$  cristalográfico. Tal comportamiento puede atribuirse a la existencia de un débil momento magnético a lo largo del eje  $c$  de las partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (64). Así, para las partículas elipsoidales que presentan mayor superficie para las caras paralelas a dicho eje, corresponderá una mayor agregación. Por el contrario, la tendencia a agregarse de las partículas laminares será mucho menor ya que éstas presentan una superficie muy pequeña para dichas caras.

Es interesante resaltar que en el caso de partículas elipsoidales, el valor de  $f$  utilizado ( $f = 0.6$ ) es superior al límite propuesto por Hayashi y col. (70), sin embargo, el grado de acuerdo entre el espectro experimental y el calculado es satisfactorio (Fig. 14). Este hecho está de acuerdo con los estudios llevados a cabo por Gerardy y Ausloos (71), los cuales concluyeron que los efectos de las interacciones multipolares sobre el espectro infrarrojo de un sólido microcrista

lino, sólo producirían desde el punto de vista práctico, un ensanchamiento de las bandas.

El estado de agregación de las partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  también depende de la matriz en que se encuentran diluidas, como puede deducirse de los valores de  $f$  necesarios para obtener un buen ajuste entre los espectros experimentales en distintas matrices y los calculados (Sección 5.1.4.). Así, mientras que para KBr, CsI y TlCl fué necesario utilizar un  $f = 0.3$ , para el caso del nujol se necesitó un  $f = 0.45$ , indicando que en este caso la agregación es superior. Aún puede conseguirse un mayor grado de agregación si se depositan las partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sobre un cristal transparente a la radiación en la región estudiada (KRS-5). El espectro así obtenido se presenta en la Figura 23 en la que puede observarse que para reproducir dicho espectro es necesario considerar un valor de  $f = 0.9$ , mostrando la existencia de una fuerte agregación entre los microcristales. Debe destacarse el grado de ajuste obtenido entre el espectro experimental y el calculado con un valor tan elevado de  $f$  para el cual, la TCDP no debería ser aplicable, según los estudios teóricos llevados a cabo por Hayashi y col. (70).

De todo lo expuesto anteriormente podemos concluir que la agregación entre las partículas de un sólido microcristalino es un fenómeno inevitable cuyos efectos sobre el espectro infrarrojo del mismo se traducen en una disminución de la frecuencia de las bandas de absorción y en una variación de su anchura e intensidad relativa. La magnitud de tales efectos

depende de la naturaleza del material y de la matriz en que se encuentran inmersos los microcristales.

#### 5.1.6. Análisis de la anchura de las bandas de absorción

Como hemos podido observar en las secciones anteriores, la TCDP permite reproducir los espectros experimentales de muestras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  si se consideran fenómenos de agregación entre las partículas. Sin embargo, los espectros calculados en todos los casos estudiados presentan una anchura de bandas inferior a la de los experimentales. Esta observación pone de manifiesto un ensanchamiento de las bandas del espectro de los microcristales respecto al del cristal ya que nuestros cálculos han sido realizados con las constantes ópticas obtenidas para un monocristal (Apéndice). Este ensanchamiento ha sido observado por otros autores (14, 21, 68, 71) según los cuales debe ser atribuido a los siguientes factores:

- a) Heterogeneidad en la forma de los microcristales
- b) Fenómenos de agregación entre los mismos
- c) Existencia de una mayor anarmonicidad en los microcristales que en los cristales macroscópicos.

Para el caso de muestras heterogéneas en cuanto a la forma de sus partículas, probablemente sea esta heterogeneidad la que más contribuya a la anchura de las bandas de absorción (14, 21). Cada forma de partícula daría lugar a una frecuencia para cada banda, de manera que una distribución de formas ori



ginaría una distribución de frecuencias cuyo efecto se traduciría en un ensanchamiento de las bandas de absorción. La posición de los máximos vendría por tanto determinada, por la forma de partícula presente en mayor proporción. Para ilustrar este fenómeno, hemos elegido la muestra de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtenida por hidrólisis de una disolución de  $\text{FeCl}_3$  en presencia de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Fig. 13) por ser de las muestras estudiadas, la que presenta un carácter más heterogéneo. En la Figura 24 se presenta el espectro experimental de dicha muestra junto con el calculado para partículas agregadas considerando 3 formas de partícula. En esta figura también se presenta la contribución de cada forma por separado a la absorción total. Como puede observarse, la forma que determina la posición de los máximos de absorción es la definida por  $g_1 = 0.6$ , sin embargo, la anchura de las bandas mejora notablemente cuando se considera además, la contribución de las restantes formas. Es evidente que una distribución de formas de partícula en torno a la definida por  $g_1 = 0.6$ , aún mejoraría el ajuste entre la anchura de las bandas experimentales y las calculadas. La mayor parte de las muestras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  estudiadas anteriormente presentaban una considerable homogeneidad en cuanto a formas de partícula, por lo que el ensanchamiento de las bandas debe atribuirse en estos casos, a la presencia de agregación entre partículas y/o a fenómenos de anarmonicidad.

Como hemos visto anteriormente, la agregación entre las partículas de un sólido microcristalino origina un ensanchamiento y una disminución de la frecuencia de las bandas de su espectro respecto al correspondiente a las partículas aisla-

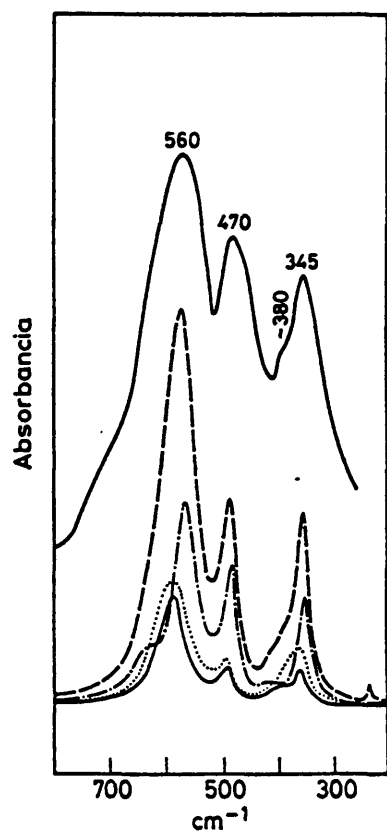


Fig. 24: Espectros infrarrojos de la muestra de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtenida por hidrólisis de una disolución de  $\text{FeCl}_3$  en presencia de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (—) experimental, (---) calculado: (---)  $g_1=0.6$ ,  $f=0.2$  (60%), (...)  $g_1=0.2$ ,  $f=0.2$  (20%), (—)  $g_1=0.33$ ,  $f=0.3$  (20%).

das. Puesto que la agregación presente en un sólido microcristalino no es homogénea (Fig. 25), este hecho aún originará un mayor ensanchamiento de las bandas, ya que a cada tipo de agregado le corresponderá un valor de  $f$  que a su vez dará lugar a una frecuencia para cada banda. La posición exacta de los máximos vendrá determinada por el valor de  $f$  correspondiente al agregado presente en mayor proporción. Este comportamiento se ilustra claramente en la Figura 26. Como puede observarse, el espectro calculado para esferas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , considerando que las partículas se encuentran formando agregados homogéneos, presenta mayor anchura de bandas que el calculado considerando las partículas aisladas. Sin embargo, esta anchura aún es superior cuando se cálcula el espectro considerando varios valores de  $f$ , cada uno de los cuales define un estado de agregación. En todos los cálculos presentados para el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en secciones anteriores, sólo se ha considerado un valor de  $f$  que corresponde al estado de agregación promedio, lo que justifica en parte, las diferencias entre la anchura de las bandas experimentales y la de las teóricas. De acuerdo con esta interpretación, la mayor anchura observada para las bandas de los espectros registrados en nujol (Fig. 22) y aire (Fig. 23) se explicaría por una mayor distribución de los estados de agregación que la existente en las demás matrices.

El último factor apuntado como causante del ensanchamiento de las bandas del espectro de absorción, es la posible existencia de una mayor anarmonicidad en los microcristales que en cristales macroscópicos. Aunque no existe evidencia experimental de que esto sea cierto, podría justificarse por la



Fig. 25. Observación de la muestra HEM(S3) mediante microscopía óptica.

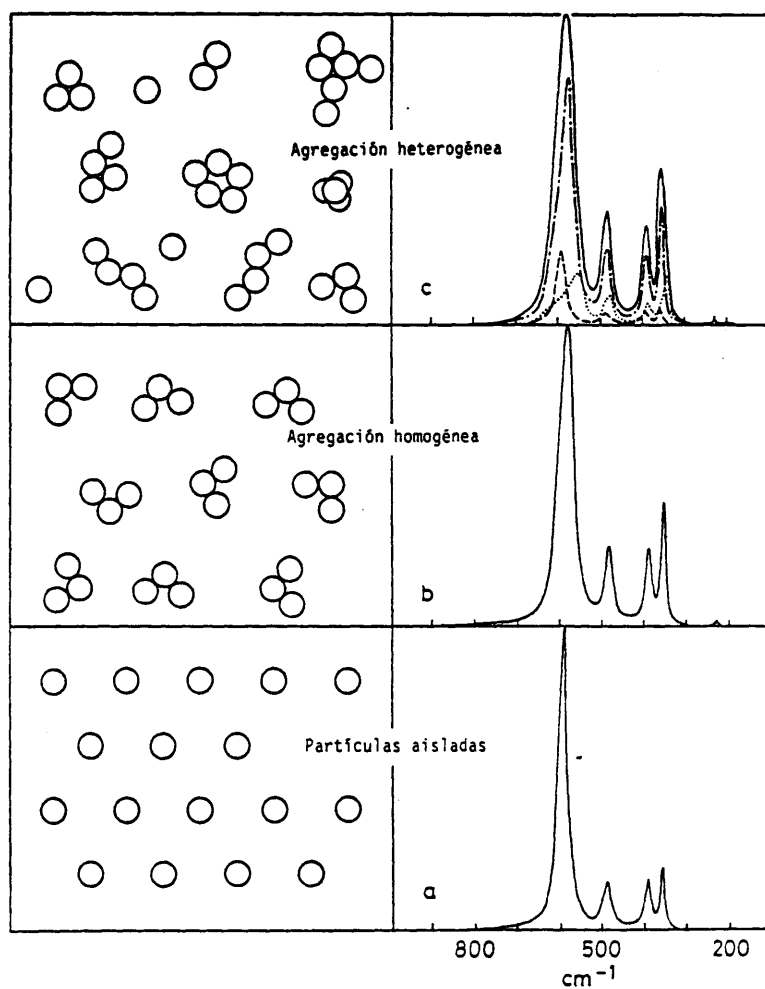


Fig. 26: Espectros calculados para partículas esféricas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con diferentes grados de agregación: a) aisladas, b) agregadas homogéneamente ( $f=0.3$ ), c) agregadas heterogéneamente: (---)  $f=0.3$ , (-.-)  $f=0.01$ , (...)  $f=0.7$ .

existencia de imperfecciones en los microcristales, que causarían mayor anarmonicidad que en cristales macroscópicos (26). Este aumento de anarmonicidad exigiría un aumento de los factores  $\gamma$  y respecto a los del cristal, lo cual daría lugar a un ensanchamiento de las bandas en el espectro calculado. Algunos autores consideran que los factores  $\gamma$  en los microcristales pueden llegar a ser incluso 20 veces superiores a los del cristal (74). El mejor ajuste en cuanto a la anchura de las bandas entre los espectros experimentales y los calculados, presentados en las secciones anteriores, se obtiene después de multiplicar los valores de  $\gamma$  del cristal por factores numéricos que oscilan de 1 a 4. Ello parece indicar que este aumento de anarmonicidad si existe, no es tan importante como para justificar aumentos de  $\gamma$  tan elevados como se ha sugerido anteriormente. Además, debe recordarse que en los cálculos realizados no se han considerado distribuciones en cuanto al estado de agregación de las partículas, lo que habría dado lugar a la utilización de unos factores  $\gamma$  aún menores. En este sentido, podría considerarse que los valores de  $\gamma$  usados en los cálculos simulan teóricamente los efectos de todos los factores que contribuyen a la anchura de las bandas: anarmonicidad, heterogeneidad en formas y agregación entre partículas.

Todo lo expuesto hasta ahora en cuanto a la anchura de las bandas del espectro de un sólido microcristalino, se ilustra de forma resumida en la Figura 27. Como puede observarse, al considerar las partículas agregadas con un valor de  $f$  promedio (Fig. 27b), no sólo se ajusta la frecuencia de las bandas sino que también mejora el ajuste de su anchura con respecto

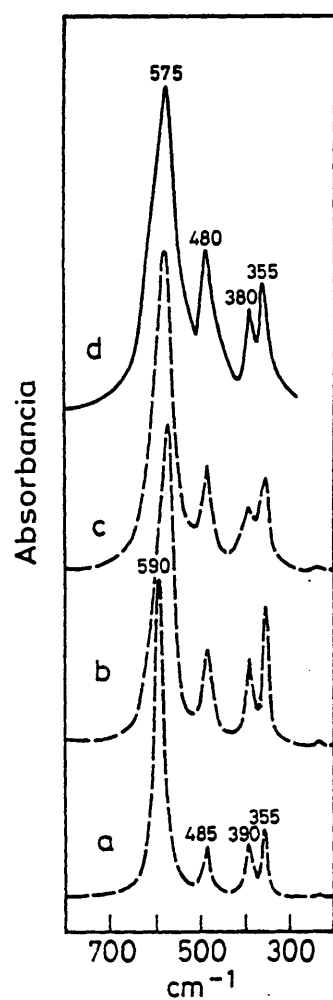


Fig. 27. Espectros infrarrojos de la muestra de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   
 HEM(S2): (—) experimental, (---) calculados: a)  
 partículas aisladas ( $f = 0.0001$ ) y  $\gamma_1$  del cristal,  
 b) partículas agregadas ( $f = 0.3$ ) y  $\gamma_1$  del cristal,  
 c) partículas agregadas ( $f = 0.3$ ) y  $\gamma_1$  aumentados  
 respecto a los del cristal.

TABLA IV. Frecuencia de las bandas de absorción de diversos espectros infrarrojos de hematites publicados en la bibliografía.

Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ )						Referencia
630	550	475	—	330	—	21
—	543	468	380	333	233	23
—	550	475	375	330	230	55
—	560	468	370	325	—	56
—	532	449	391	312	—	57
600	525	450	380	310	—	58
—	540	470	385	325	230	59

TABLA V. Frecuencia de las bandas de absorción de diversos espectros infrarrojos de rutilo publicados en la bibliografía.

Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ )						Referencia
680	610	—	425	350	—	20
680	610	—	430	350	330	56
730	580	525	405	340	320	75
650	580	540	420	360	—	76



al espectro experimental. Sin embargo, este ajuste es aún mejor cuando los factores  $\gamma$  son ligeramente aumentados respecto a los del cristal (Fig. 27c).

## 5.2. Análisis de la TCDP en sólidos de altas constantes dieléctricas: rutilo

### 5.2.1. Consideraciones previas

Con objeto de mostrar la variabilidad que puede presentar la frecuencia de cada una de las bandas de absorción del rutilo en función de la forma de sus partículas, en la Figura 28 se muestra la evolución con el factor  $g$ , de los modos de vibración de este sólido. En esta figura se pone de manifiesto que en general, la variación máxima en frecuencia es mayor que la correspondiente a los modos del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Fig. 10) siendo particularmente notable la obtenida para el modo  $A_{2u}$  ( $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ ). Este comportamiento es una consecuencia del mayor carácter polarizable del rutilo y justifica las variaciones encontradas entre los distintos espectros publicados en la bibliografía para este óxido (Tabla V). Otra característica importante que puede observarse en la Figura 28, es que contrariamente al caso del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , todos los modos presentan una variación en frecuencia significativa. El motivo de este comportamiento debe buscarse en la participación de los átomos de oxígeno en cada uno de los movimientos a que han sido asignados los modos del rutilo (77). Por último, debemos señalar que al igual que en el caso del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , la frecuencia de cada modo para un

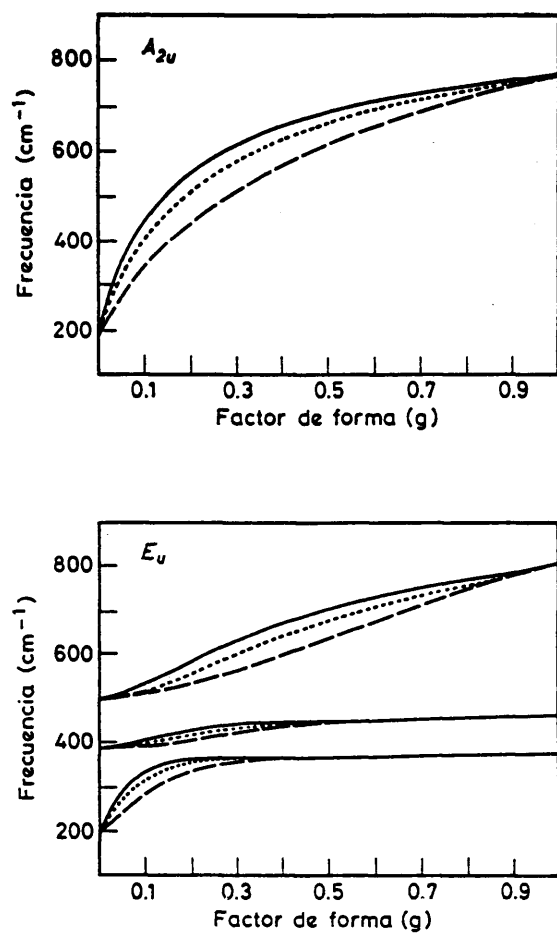


Fig. 28. Evolución de la frecuencia de los modos de vibración del rutilo en función del factor de forma para distintas matrices: (—) KBr ( $\epsilon_m = 2.25$ ), (...) CsI ( $\epsilon_m = 3.02$ ), (---) TlCl ( $\epsilon_m = 5.1$ ).

mismo valor de  $g$ , disminuye al aumentar la constante dieléctrica de la matriz (Fig. 28), lo cual como se ha dicho anteriormente es característico de los modos superficiales.

Los espectros infrarrojos del rutilo no sólo presentan una gran variabilidad en cuanto a la frecuencia de las bandas de absorción, sino también en cuanto a la intensidad relativa de las mismas. Para ilustrar este comportamiento, en la Figura 29 se presentan los espectros calculados para distintas formas límite junto con el que correspondería a un monocristal. Como puede observarse, el modo  $A_{2u}$  es el que presenta mayor variación, tanto en frecuencia como en intensidad relativa. Así, mientras su frecuencia varía de  $172 \text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_T$ ) a  $780 \text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_L$ ) desde el cilindro a la lámina, su intensidad relativa pasa de ser máxima a mínima. Por el contrario, el modo para el cual estas variaciones son menos importantes, es el modo  $E_u$  con  $\omega_T = 388 \text{ cm}^{-1}$  cuya frecuencia pasa a ser  $450 \text{ cm}^{-1}$  en el caso del cilindro. Por último, es interesante resaltar que la banda que aparece a  $180 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro del monocristal es el resultado de la contribución del modo  $A_{2u}$  ( $\omega_T = 172 \text{ cm}^{-1}$ ) y de un modo  $E_u$  ( $\omega_T = 183 \text{ cm}^{-1}$ ). Así mismo, a la banda que aparece a  $650 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro de la esfera, contribuyen el modo  $A_{2u}$  y el modo  $E_u$  con  $\omega_T = 500 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.2.2. Efecto de la no-estequiometría

Puesto que se ha sugerido que la no-estequiometría puede afectar al espectro infrarrojo del rutilo (20), debe analizarse

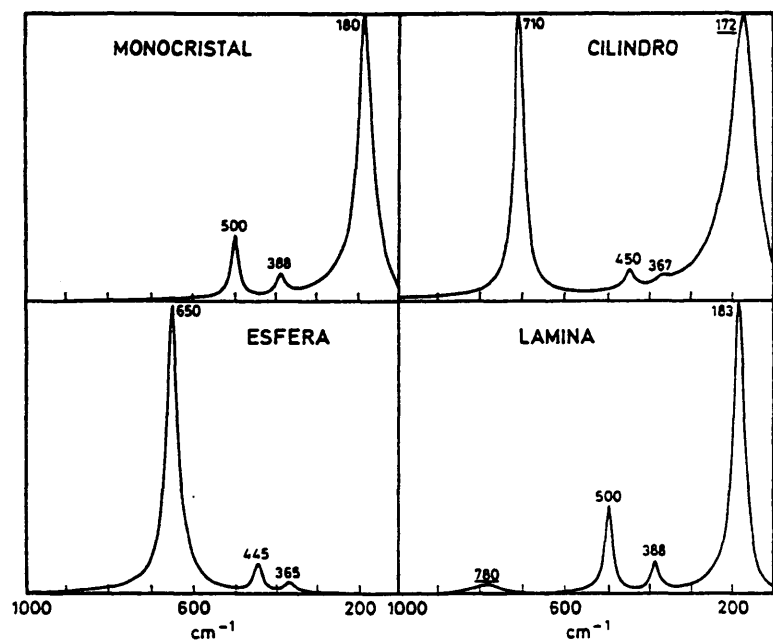


Fig. 29. Espectros calculados para partículas aisladas de rutilo con distinta morfología. Las bandas correspondientes al modo  $A_{2u}$  han sido subrayadas.

se la influencia de este factor antes de pasar al estudio de la aplicabilidad de la TCDP a este sólido.

El análisis del efecto de la no-estequiometría ha sido llevado a cabo en muestras reducidas, las cuales fueron calentadas previamente a alta temperatura ( $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ) para evitar posibles cambios en la forma de sus partículas durante los tratamientos a que fueron sometidas (72). La reducción fue llevada a cabo a volumen constante, bajo presión de  $\text{H}_2$  de 10 Torr y a temperatura variable de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $1200^{\circ}\text{C}$ , programada con una velocidad de calentamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Con objeto de obtener grados de reducción diferentes, en algunos experimentos se incorporó un punto frío ( $\text{N}_2$  líquido) a fin de retirar parte del  $\text{H}_2\text{O}$  formada durante la reducción, que podría reoxidar parcialmente la muestra.

El espectro infrarrojo de la muestra original y los obtenidos después de ser sometida a diferentes grados de reducción, se presentan en la Figura 30 junto con los difractogramas de rayos X correspondientes. Como puede observarse, el espectro de la muestra original (Fig. 30a) y el de la muestra menos reducida (Fig. 30b) son esencialmente el mismo, aunque en esta última, además de la fase rutilo ya están presentes varias fases del tipo "Magneli" ( $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ,  $4 \leq n \leq 9$ ), tal como se deduce del correspondiente difractograma de rayos X (Fig. 30b). Sólo para altos grados de reducción (Fig. 30c) pueden observarse cambios apreciables en el espectro infrarrojo, los cuales se manifiestan por la aparición de una banda a  $455\text{ cm}^{-1}$  y por un desplazamiento de la banda de menor frecuencia (340

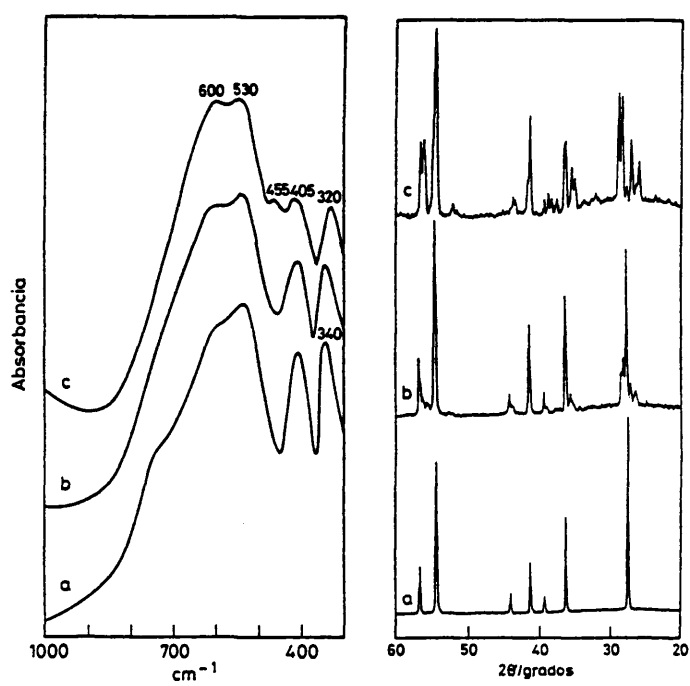


Fig. 30. Evolución de los espectros infrarrojos y de los difractogramas de rayos X, de una muestra de rutilo de alta temperatura (a) sometida a una reducción progresiva (b y c).

a  $320\text{ cm}^{-1}$ ). Conviene hacer notar que en estas condiciones, de acuerdo con el difractograma de rayos X (Fig. 30c), además de las fases del tipo "Magneli", está presente la fase no-estequiométrica  $\text{TiO}_x$  ( $0.7 \leq x \leq 1$ ). Esta fase debe ser la responsable de la nueva banda a  $455\text{ cm}^{-1}$  puesto que las fases del tipo "Magneli" están constituidas por bloques con estructura tipo rutilo. Por último, hay que señalar que las muestras reducidas, una vez reoxidadas, conducen al mismo espectro de la muestra original.

De este estudio se deduce que la no-estequiometría que pueda presentar una muestra que según la difracción de rayos X, esté constituida únicamente por la fase rutilo, no afecta apreciablemente al espectro infrarrojo de las mismas.

### 5.2.3. Efecto de la forma de las partículas

Para ilustrar el efecto de la forma de las partículas sobre el espectro infrarrojo del rutilo, se han elegido entre todas las muestras estudiadas, aquellas que presentan mayor diferencia de morfología, si bien su homogeneidad, en la mayor parte de los casos, no es tan notable como la de las muestras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  consideradas anteriormente. Así, se han estudiado la muestra RUT(S1) obtenida por el método del aerosol y constituida por partículas esféricas, la muestra RUT(S2) constituida por partículas laminares y la muestra RUT(C1) constituida por una mezcla de partículas laminares y cilíndricas.

El espectro obtenido para la muestra RUT(S1) se presenta en la Figura 31 junto con el calculado considerando esferas ligeramente agregadas ( $f = 0.1$ ). Como puede observarse, existe un buen grado de acuerdo entre ambos espectros, si bien la anchura de banda de mayor frecuencia, la cual es el resultado de la contribución del modo  $A_{2u}$  y del modo  $E_u$  de  $\omega_T = 500 \text{ cm}^{-1}$ , es notablemente superior en el experimental. Los cálculos efectuados considerando una distribución de estados de agregación en torno al definido por  $f = 0.1$ , muestran que ésta no es la causa fundamental de dicha diferencia en anchura, por lo tanto debe ser atribuida a fenómenos de anarmonicidad. Hay que mencionar que el factor de anarmonicidad ( $\gamma$ ) del cual depende la anchura de las bandas, es función de la frecuencia (78) y para aquellos modos en que  $\omega_L \gg \omega_T$ , esta dependencia no debe despreciarse. Los modos del rutilo anteriormente mencionados presentan efectivamente un desdoblamiento  $\omega_L - \omega_T$  de gran magnitud ( $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$  para el modo  $A_{2u}$  y  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  para el modo  $E_u$ ) y sin embargo, los datos ópticos utilizados en nuestros cálculos, han sido obtenidos mediante la Teoría clásica de la dispersión, la cual no tiene en cuenta dicha dependencia. Este hecho puede ser el responsable de la diferencia observada en la anchura de la banda a  $655 \text{ cm}^{-1}$ .

El espectro de la muestra RUT(S2) se presenta en la Figura 32, el cual puede ser interpretado por una mezcla de partículas laminares heterogeneas con cierto grado de agregación, lo que está de acuerdo con las observaciones de la muestra realizadas mediante microscopía electrónica (Fig. 32). En este caso, la mayor anchura de las bandas del espectro experi-



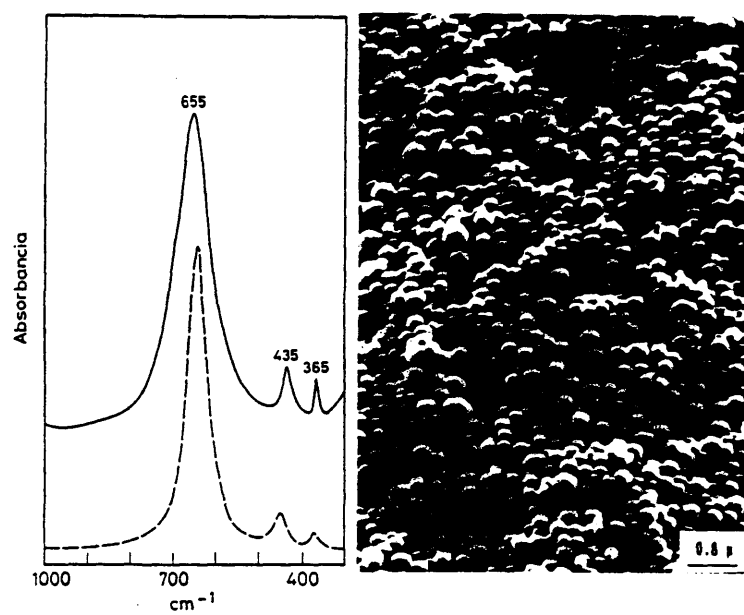


Fig. 31. Micrografía y espectros infrarrojos de la muestra de rutilo RUT(S1); (—) experimental, (---) calculado para partículas esféricas ligeramente agregadas ( $f = 0.1$ ).

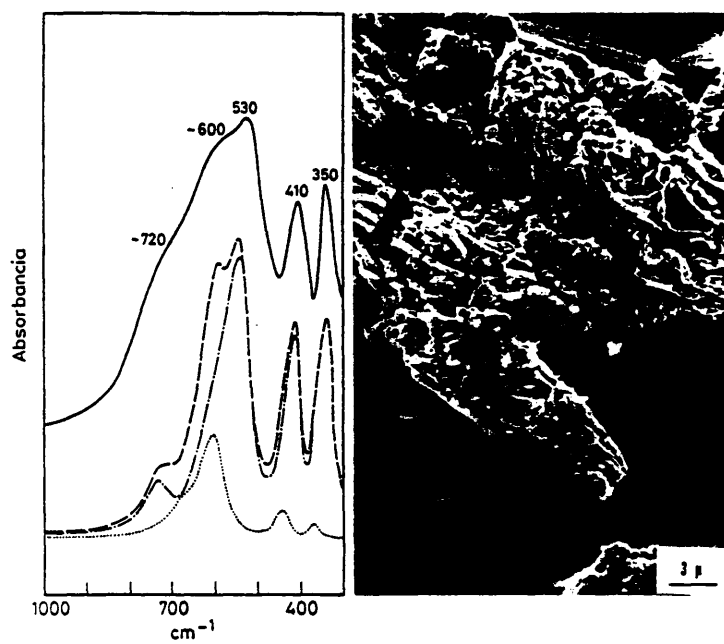


Fig. 32: Micrografía y espectros infrarrojos de la muestra de rutilo RUT(S2); (—) experimental, (---) calculado para partículas agregadas ( $f=0.35$ ): (-.-)  $g_1=0.75$  (75%), (...)  $g_1=0.45$  (25%).

mental debe atribuirse además de a efectos de anarmonicidad, a la heterogeneidad en formas observada. Hay que hacer notar que este espectro es muy similar al que presentan la mayor parte de las muestras de rutilo al ser calentadas a alta temperatura ( $\sim 1300^{\circ}\text{C}$ ), independientemente del origen de las mismas. De hecho, la muestra constituida por partículas esféricas (Fig. 31) termina dando dicho espectro cuando se calienta a temperaturas superiores a  $1000^{\circ}\text{C}$  (Cap. 6).

Finalmente, en la Figura 33 se presenta el espectro de la muestra RUT(C1) junto con el calculado para una mezcla de partículas laminares y cilíndricas ligeramente agregadas, de acuerdo con las observaciones realizadas mediante el microscopio electrónico para dicha muestra (Fig. 33). Como puede observarse, el grado de acuerdo entre ambos espectros es notable, y pone de manifiesto que las bandas a  $675$  y  $515\text{ cm}^{-1}$  corresponden realmente al mismo modo ( $E_u$  de  $\omega_T$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ ) para las dos geometrías mencionadas y no a modos distintos.

Del análisis de los espectros de rutilo presentados en esta sección podemos concluir que la TCDP permite interpretar las variaciones encontradas en los mismos como consecuencia de la forma de las partículas.

#### 5.2.4. Efecto de la agregación

Como se ha dicho anteriormente, el estado de agregación que presentan las partículas de un sólido microcristalino de-

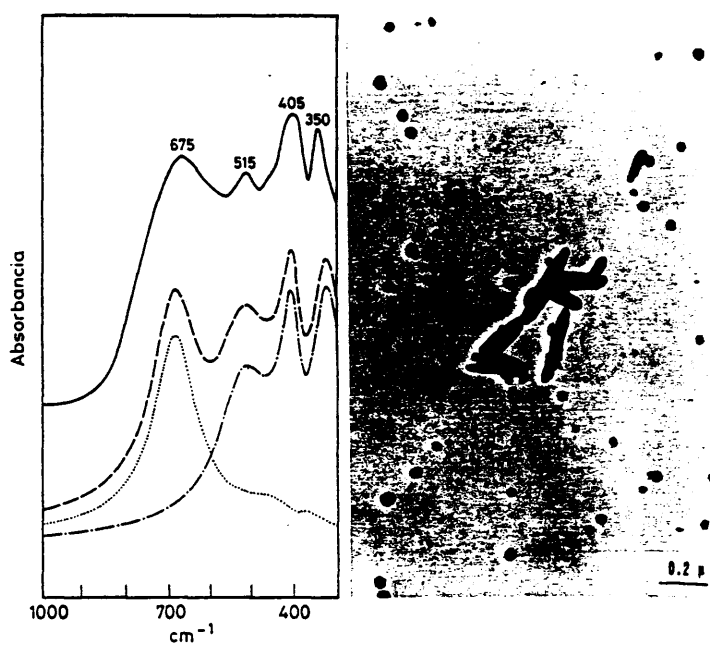


Fig. 33: Micrografía y espectros infrarrojos de la muestra de rutilo RUT(C1); (—) experimental, (---) calculado para partículas ligeramente agregadas ( $f=0.1$ ): (...)  $g_1=0.15$  (50%), (-.-)  $g_1=0.85$  (50%).

pende fundamentalmente de las propiedades intrínsecas del sólido. El estudio de la muestra RUT(S3) obtenida por hidrólisis de una solución de tetraetil-titanato (Fig. 34), pone de manifiesto que dicho estado de agregación también puede depender del método de preparación del material. Si se compara esta muestra con la obtenida por el método del aerosol (RUT(S1)), puede observarse que aunque ambas son muy similares según el microscopio electrónico, su espectro infrarrojo es muy diferente (Figs. 31 y 34). Ello es debido a dos razones. En primer lugar, algunas de las partículas esféricas de la muestra RUT(S3) están sinterizadas y consecuentemente han perdido su esfericidad, como se deduce de una observación detallada de la muestra (Fig. 34). Este hecho es el causante de la presencia en el espectro de una banda a  $545\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a partículas con forma de placa, resultantes de la sinterización (Fig. 34). Por otra parte, las partículas esféricas presentan un mayor grado de agregación en la muestra RUT(S3) que en la RUT(S1), lo cual es puesto de manifiesto por un desplazamiento de las bandas del espectro hacia menores frecuencias. La comparación de este desplazamiento, que llega a ser de  $200\text{ cm}^{-1}$  para la banda de mayor frecuencia ( $650\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ ), con el observado para las partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  incluso para mayores agregaciones (Fig. 14), pone de manifiesto que los efectos de la agregación son más significativos para el rutilo, de acuerdo con lo que cabría esperar dado el mayor carácter polarizable de este óxido. Conviene aclarar que aunque las partículas esféricas de que se compone la muestra RUT(S3), son menos homogéneas que las de la muestra RUT(S1), las pequeñas desviaciones de la esfericidad no justificarían este desplazamiento en

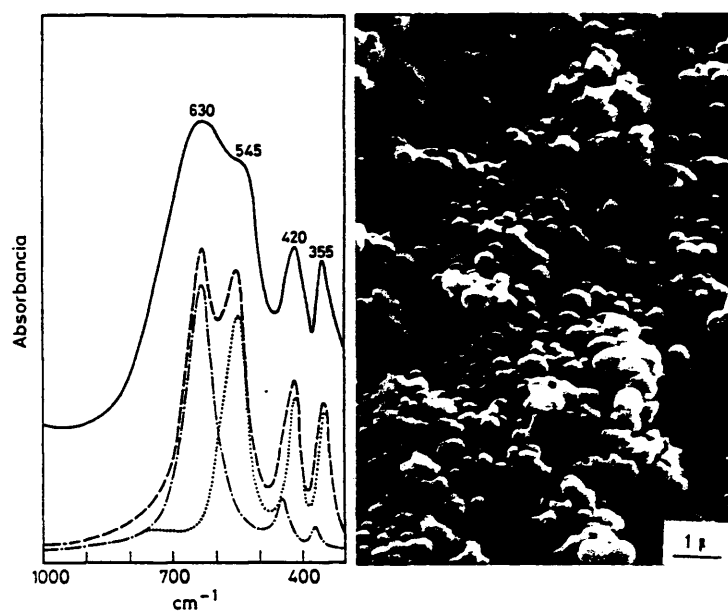


Fig. 34: Micrograffa y espectros infrarrojos de la muestra de rutilo RUT(S3); (—) experimental, (---) calculado para partículas agregadas ( $f=0.2$ ): (-.-)  $g_1=0.33$  (50%), (...)  $g_1=0.75$  (50%).

frecuencias. Por último, es interesante resaltar que muestras tan similares según las observaciones al microscopio electrónico como las anteriormente citadas, presentan espectros infrarrojos completamente distintos no sólo en frecuencias y en intensidades relativas de las bandas, sino también en el número de las mismas. Este hecho ilustra la utilidad de la espectroscopía infrarroja como técnica de caracterización de materiales microcristalinos, aspecto que será comentado ampliamente en el Capítulo 6.

Con objeto de confirmar la interpretación del espectro de la muestra RUT(S3) anteriormente presentada, se intentó su disgregación mediante sucesivos lavados efectuados previamente a ser transformada en rutilo (Cap. 3). El espectro obtenido después del tratamiento se presenta en la Figura 35 en la que puede observarse que las bandas aparecen ahora desplazadas hacia mayores frecuencias que en el espectro de la muestra sin lavar (Fig. 34). Este comportamiento indica que tuvo lugar un cierto grado de disgregación. De hecho, la banda correspondiente a las esferas ( $650\text{ cm}^{-1}$ ) aparece aproximadamente a la misma frecuencia que en el espectro de la muestra RUT(S1) constituida por esferas muy poco agregadas (Fig. 31).

Del estudio llevado a cabo anteriormente pueden extraerse fundamentalmente dos conclusiones:

- Los efectos de la agregación entre las partículas del rutilo sobre su espectro infrarrojo son mayores que los observados para el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , lo cual, es debido fundamentalmente al

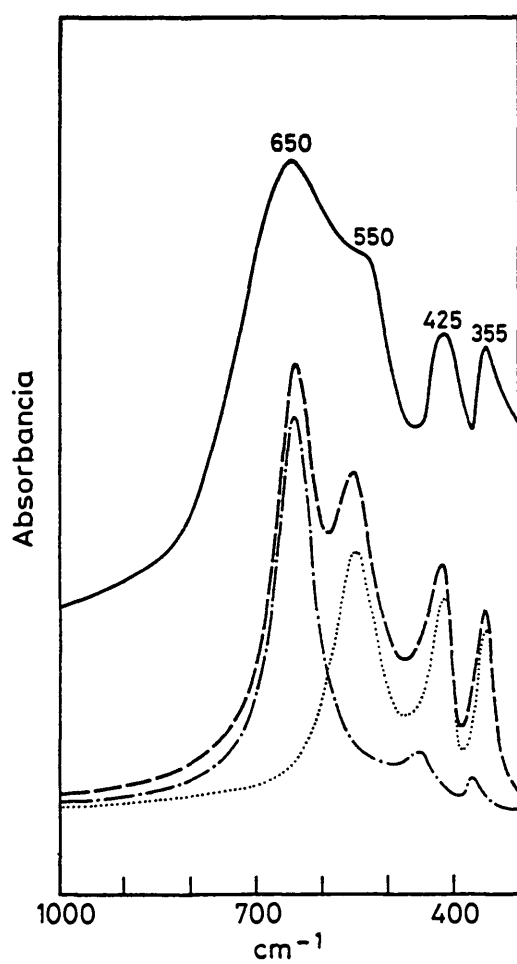


Fig. 35: Espectros infrarrojos de la muestra de rutilo RUT(S3) lavada previamente a ser calentada; (—) experimental, (---) calculado para partículas ligeramente agregadas ( $f=0.1$ ): (---)  $g_1=0.33$  (55%), (...)  $g_1=0.75$  (45%).



mayor carácter polarizable del rutilo y puede ser explicado mediante la TCDP.

- El grado de agregación entre las partículas de un sólido depende de su método de preparación.

#### 5.2.5. Efecto de la matriz

Para analizar el efecto de la matriz se han elegido las muestras constituidas por partículas esféricas (RUT(S1) y RUT(S3)) por ser las que presentan mayor grado de homogeneidad.

Los espectros obtenidos para la muestra RUT(S1) en distintas matrices se presentan en la Figura 36, en la cual puede observarse que la frecuencia de las bandas disminuye a medida que aumenta la constante dieléctrica de la matriz. Este comportamiento está de acuerdo con la evolución de la frecuencia de los modos de vibración del rutilo calculada para distintas matrices, la cual se presenta en la Figura 28. En esta figura puede observarse que efectivamente, en general, para cada valor de  $g$ , la frecuencia de los modos disminuye al aumentar  $\epsilon_m$ . Por otra parte, es importante resaltar la aparición de una banda a  $540\text{ cm}^{-1}$  en el espectro obtenido en TlCl, la cual no se observa en el caso de las demás matrices (Fig. 36). Para explicar este comportamiento debe recordarse que la banda a  $655\text{ cm}^{-1}$  observada en KBr (y su correspondiente a  $635\text{ cm}^{-1}$  en CsI) es realmente el resultado de la contribución del modo  $A_{2u}$  de  $\omega_T = 172\text{ cm}^{-1}$  y del modo  $E_u$  de  $\omega_T = 500\text{ cm}^{-1}$ . La diferente evo

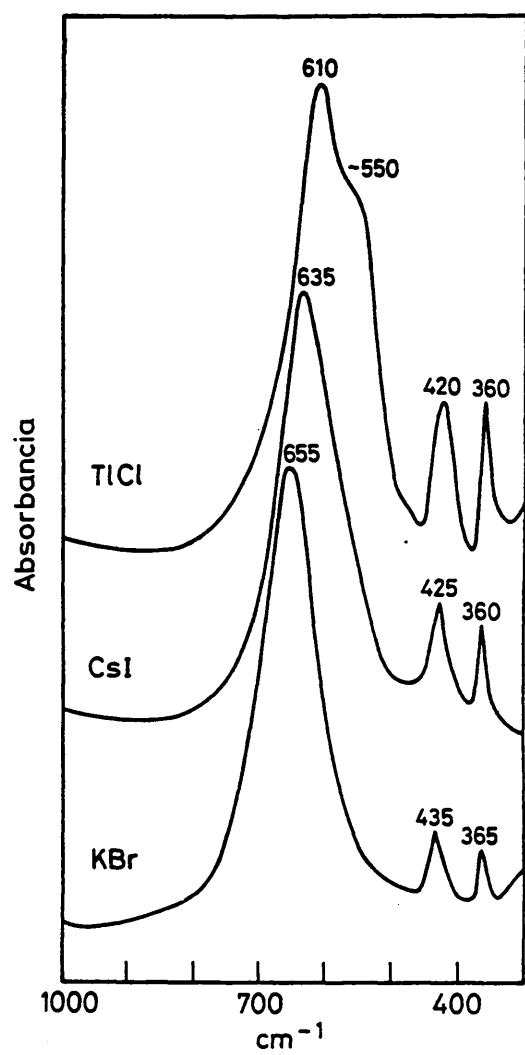


Fig. 36. Espectros infrarrojos de la muestra de rutilo RUT(S1) obtenidos en distintas matrices: KBr ( $\epsilon_m = 2.25$ ), CsI ( $\epsilon_m = 3.02$ ), TlCl ( $\epsilon_m = 5.1$ )

lución que experimentan estos modos al variar la matriz (Fig. 28), da lugar a que aparezcan separados en el espectro obtenido en  $\text{TiCl}_4$ .

La muestra RUT(S3), constituida por esferas y placas (Fig. 34), presenta un comportamiento similar al anterior cuando se analiza el efecto de la matriz. Los espectros obtenidos para esta muestra en distintas matrices se presentan en la Figura 37. Como puede observarse, la evolución que experimenta la banda correspondiente a las partículas esféricas ( $650\text{ cm}^{-1}$ ), es la misma que la presentada anteriormente para la muestra RUT(S1). Así mismo, también se observa que la variación en frecuencias que experimenta la banda asignada a las partículas con forma de placa ( $540\text{ cm}^{-1}$ ) es muy pequeña, lo cual puede explicarse de acuerdo con la Figura 28. En esta figura se observa que efectivamente, para los valores de  $g$  correspondientes a las placas ( $g_1 = 0.75$ ), la variación de las frecuencias de los modos del rutilo al cambiar la matriz es poco importante. Estas observaciones confirman la interpretación del espectro de la muestra RUT(S3) presentada anteriormente (Fig. 34).

Por último, debe señalarse que el análisis de los espectros de las Figuras 36 y 37, llevado a cabo mediante los cálculos presentados en la Figura 28, sólo tiene carácter orientativo pues no se ha considerado el fenómeno de la agregación que como hemos visto, origina una disminución de la frecuencia de las bandas.

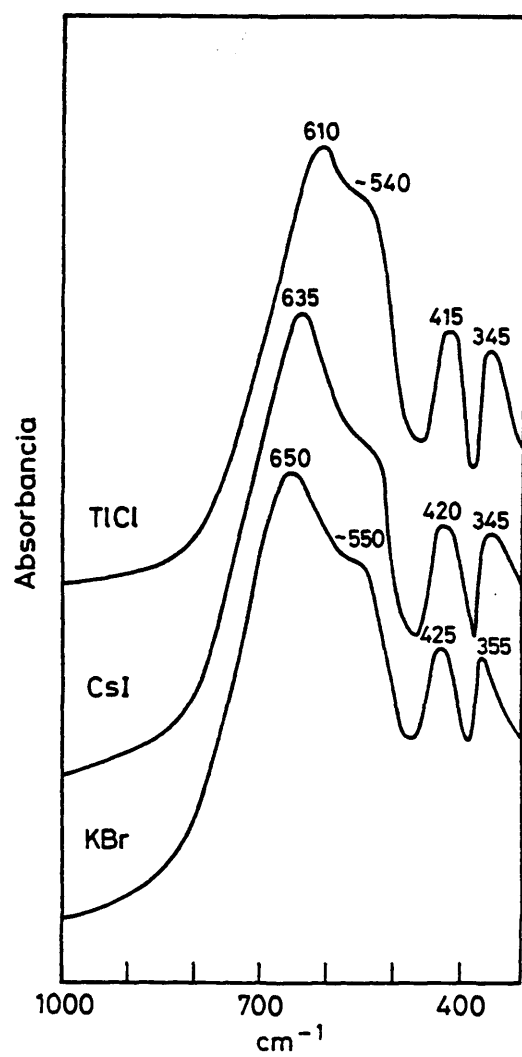


Fig. 37. Espectros infrarrojos de la muestra de rutilo RUT(S3) obtenidos en distintas matrices: KBr ( $\epsilon_m = 2.25$ ), CsI ( $\epsilon_m = 3.02$ ), TlCl ( $\epsilon_m = 5.01$ ).

### 5.3. Análisis de la TCDP en sólidos de bajas constantes dieléctricas: $\alpha$ -cuarzo y sílice amorfa

#### 5.3.1. $\alpha$ -cuarzo

##### 5.3.1.1. Consideraciones previas

Como se ha dicho anteriormente, el  $\alpha$ -cuarzo ha sido elegido como ejemplo para estudiar la aplicabilidad de la TCDP a compuestos de bajas constantes dieléctricas para los que cabe esperar poca variabilidad de sus espectros. En efecto, los espectros de  $\alpha$ -cuarzo publicados en la bibliografía muestran variaciones muy pequeñas si se comparan con las observadas para la hematites y el rutilo. De hecho, la observación de la Tabla VI en la que se presentan las frecuencias de algunos espectros de  $\alpha$ -cuarzo seleccionados, pone de manifiesto que para algunas bandas las diferencias en frecuencia están incluso dentro del error experimental. Sólo las bandas de frecuencia superiores a  $1000\text{ cm}^{-1}$  y las de frecuencia comprendida entre  $400$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ , presentan variaciones apreciables. Estas variaciones están de acuerdo con la evolución de la frecuencia de los modos del  $\alpha$ -cuarzo, calculada en función de los factores de forma (Fig. 38). En esta figura se observa que efectivamente, sólo para dos modos  $A_2$  y tres modos  $E$ , cuyas frecuencias están dentro de los límites anteriormente citados, se prevén variaciones significativas al variar la forma de las partículas. Este comportamiento confirma la asignación de los modos de vibración del  $\alpha$ -cuarzo (81), la cual no ha sido verificada experimentalmente. De acuerdo con esta asignación, los modos de frecuencia superior

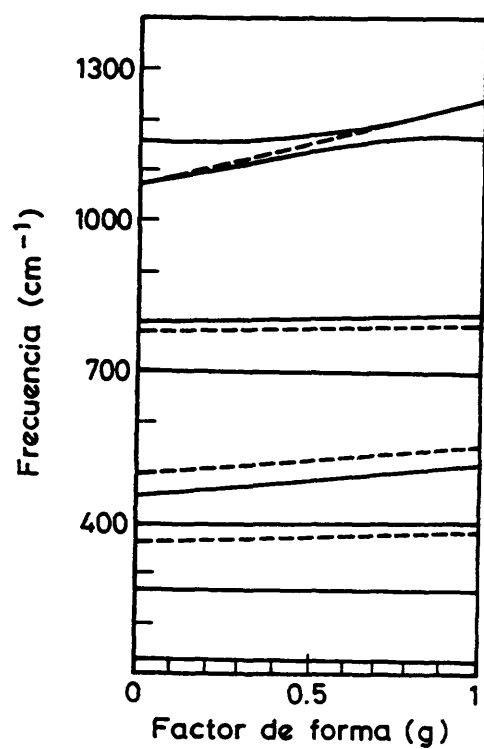


Fig. 38. Evolución de la frecuencia de los modos de vibración del  $\alpha$ -cuarzo en función del factor de forma: (---)  $A_2$ , (—) E.

a  $1000\text{ cm}^{-1}$  y de frecuencia comprendida entre  $400$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ , se han atribuido a movimientos de tensión y deformación respectivamente, en los que contribuye el oxígeno principalmente. Así mismo, los modos con frecuencia comprendida entre  $600$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ , se han asignado a movimientos de deformación con alta contribución de los átomos de silicio. Los restantes modos han sido atribuidos a movimientos torsionales (81). Por tanto, si se tiene en cuenta la diferencia entre la polarizabilidad óptica y estática de los iones  $\text{Si}^{+4}$  ( $\sim 0.02$ ) y  $\text{O}^{2-}$  ( $\sim 1.06$ ), la cual, como ya se ha dicho, está relacionada con el movimiento de los mismos en el infrarrojo, sólo los modos cuya frecuencia es superior a  $1000\text{ cm}^{-1}$  o está comprendida entre  $400$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ , deben presentar efectos de polarización apreciables, debido a la alta contribución del oxígeno a los movimientos a que han sido asignados.

Por último, hay que hacer notar que aunque efectivamente, la variación de la frecuencia de los modos de  $\alpha$ -cuarzo con la forma de las partículas es pequeña comparada con la de los demás óxidos estudiados, es en cualquier caso mayor que la que se observa en los espectros experimentales referidos en la Tabla VI. La razón de este comportamiento será explicada más adelante.

Con objeto de ilustrar la variabilidad que pueden presentar los espectros de  $\alpha$ -cuarzo en cuanto a las intensidades relativas de las bandas, en la Figura 39 se presentan los espectros calculados para las distintas formas límite junto con el que se obtendría para un monocristal. Como puede observarse,

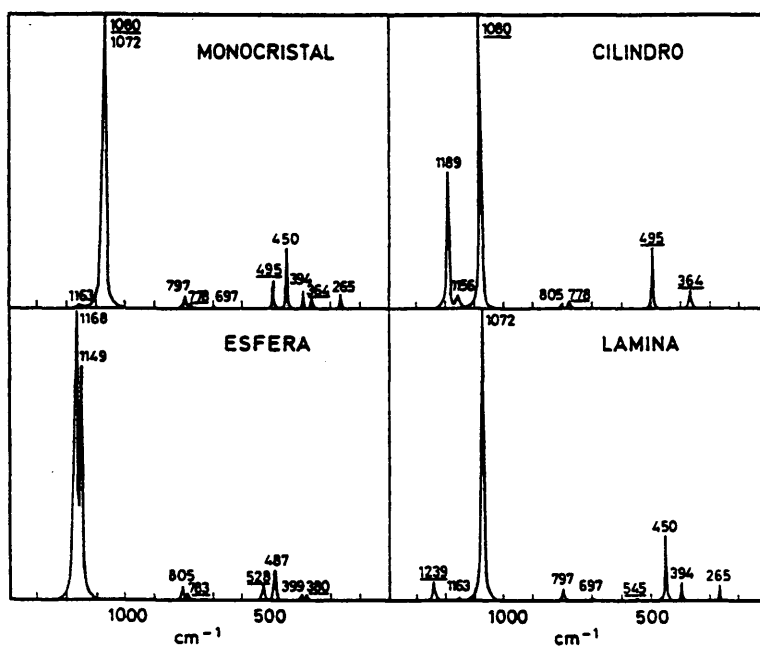


Fig. 39. Espectros calculados para partículas aisladas de  $\alpha$ -cuarzo con distinta morfología. Las bandas correspondientes a los modos  $A_2$  han sido subrayadas.



en general, esta variabilidad también es menor que la observada en el caso del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y el  $\text{TiO}_2$ . De hecho, los espectros correspondientes al cilindro y la lámina son muy similares. Ambos presentan tres bandas a frecuencia superior a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , siendo la más intensa la de menor frecuencia y la menos intensa, la intermedia. Así mismo, en la zona comprendida entre  $350$  y  $500\text{ cm}^{-1}$  aparecen 2 bandas de intensidad similar en ambos espectros mientras que las restantes bandas presentan una intensidad muy pequeña. El espectro correspondiente a la esfera tampoco muestra diferencias muy importantes respecto a las anteriores aunque sí son algo más notables. Así, en la zona de alta frecuencia ( $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ), sólo aparece un doblete a  $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$  cuya intensidad es muy superior a la de las restantes bandas del espectro. Finalmente, debe señalarse que el número de bandas que presentan los espectros anteriormente comentados, es inferior al número de modos activos en el infrarrojo del  $\alpha$ -cuarzo ( $4A_2 + 8E$ ). Ello es debido a dos razones: la pequeña intensidad de algunas de las bandas y el solapamiento de algunas de ellas. Así por ejemplo, el doblete que aparece en el espectro de la esfera a  $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$  es el resultado de la contribución del modo  $E$  con  $\omega_T = 1072\text{ cm}^{-1}$  y el modo  $A_2$  con  $\omega_T = 1080\text{ cm}^{-1}$ .

#### 5.3.1.2. Efecto de la forma de las partículas

Con objeto de disponer para este estudio de muestras de  $\alpha$ -cuarzo con diferentes formas de partícula, se llevaron a cabo numerosas síntesis y se consideraron distintas muestras de

origen comercial. Sin embargo, los espectros obtenidos eran muy similares en todos los casos, tal como se observa en la Figura 40 en la que se presentan los dos espectros que mostraban mayores diferencias. Incluso en este caso, las variaciones son muy pequeñas, lo cual está de acuerdo con la similitud en la forma de las partículas de ambas muestras, en ambos casos de carácter laminar (Fig. 40). Esta tendencia de los microcristales de  $\alpha$ -cuarzo a adoptar formas laminares, está de acuerdo con las observaciones llevadas a cabo por Krinsley y Smalley (83) según las cuales, las partículas de  $\alpha$ -cuarzo de tamaño inferior a 100  $\mu\text{m}$  tienden a adoptar dichas formas debido a un mecanismo de exfoliación y no exhiben el hábito característico de los cristales macroscópicos. Este sería el motivo por el cual, los espectros de todas las muestras de  $\alpha$ -cuarzo consideradas anteriormente y los publicados en la bibliografía (Tabla VI), presentan variaciones más pequeñas incluso que las que cabría esperar debido a su baja polarizabilidad. Debido a esta falta de variabilidad, sólo se presentarán los resultados obtenidos del análisis de uno de los espectros presentados en la figura anterior.

En la Figura 41 se presenta el espectro obtenido para la muestra CUA(C1) junto con el calculado para partículas aisladas con forma laminar, de acuerdo con las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica (Fig. 40). Como puede observarse, existe buen grado de ajuste entre ambos espectros, si bien, al igual que para los demás óxidos estudiados anteriormente, la anchura de las bandas es superior en el espectro experimental, incluso habiendo considerado en los cálculos fac-

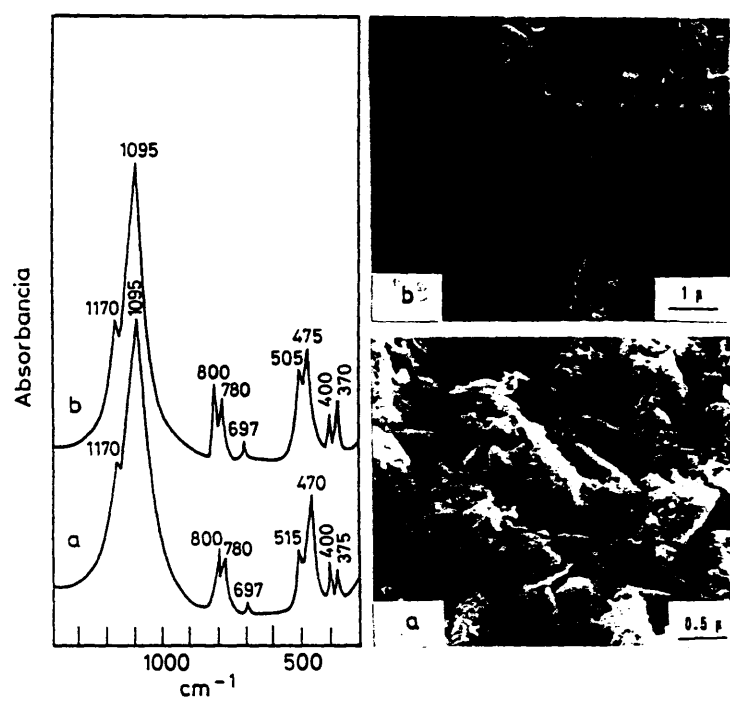


Fig. 40: Micrografías y espectros infrarrojos de las muestras de  $\alpha$ -cuarzo: a) CUA(C1), b) CUA(S1).

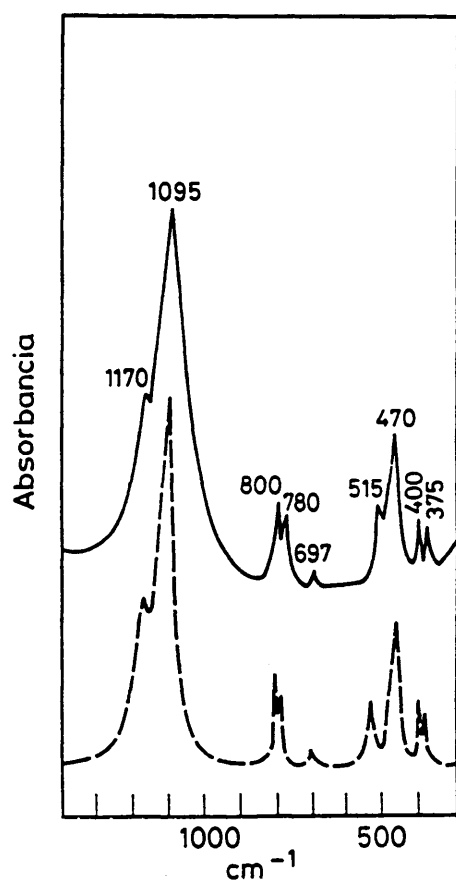


Fig. 41. Espectros infrarrojos de la muestra de  $\alpha$ -cuarzo CUA(C1); (—) experimental, (---) calculado para partículas laminares aisladas ( $g_1 = 0.6$ ,  $f = 0.0001$ ).

tores de anarmonicidad mayores que los correspondientes al cristal. La razón principal de esta discrepancia debe buscarse exclusivamente en la heterogeneidad en formas laminares observadas mediante el microscopio electrónico ya que espectros calculados considerando estados de agregación definidos por valores de  $f < 0.5$ , no muestran importantes diferencias con el calculado para partículas aisladas. Este comportamiento indica que la agregación no tiene un efecto importante sobre el espectro infrarrojo del  $\alpha$ -cuarzo.

#### 5.3.1.3. Efecto de la matriz y del estado de agregación

Como hemos visto anteriormente, la baja polarizabilidad del  $\alpha$ -cuarzo no permite grandes variaciones en su espectro. Por ello, para ilustrar los efectos de la matriz y de la agregación entre las partículas, se ha empleado un film de este material depositado sobre un sustrato ya que como vimos en el caso del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en estas condiciones tales efectos son más significativos. El espectro obtenido para la muestra CUA(C1) depositada sobre un cristal de AgCl se presenta en la Figura 42 en la que se pone de manifiesto que la frecuencia de las bandas no varía apreciablemente con respecto al espectro obtenido en KBr (Fig. 41). Este hecho no quiere decir que la matriz no tenga influencia sobre el espectro del  $\alpha$ -cuarzo. Como puede observarse en la Figura 42, para reproducir el espectro ha sido necesario considerar partículas con un alto estado de agregación ( $f = 0.75$ ), lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos para el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un experimento equiva

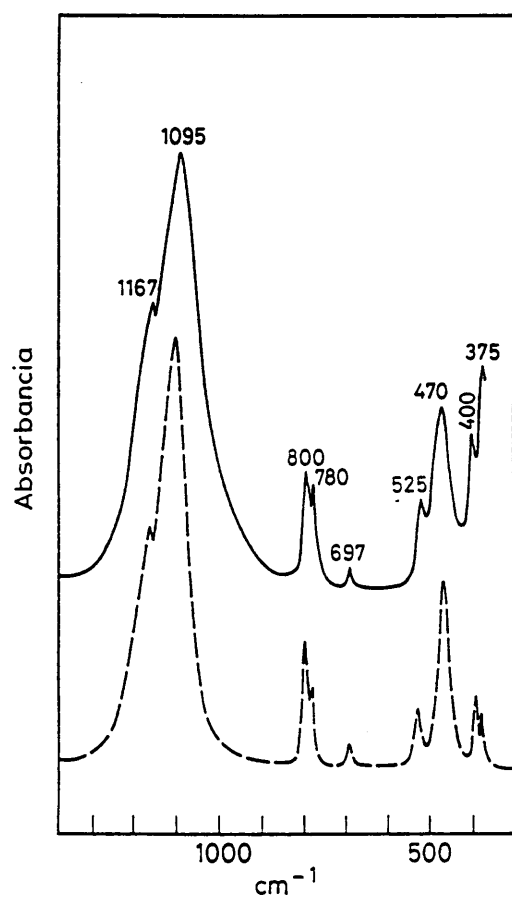


Fig. 42. Espectros infrarrojos de la muestra de  $\alpha$ -cuarzo CUA(C1) depositada sobre KRS-5, (—) experimental, (---) calculado para partículas laminares fuertemente agregadas ( $g_1 = 0.6$ ,  $f = 0.75$ ).

TABLA VI. Frecuencia de las bandas de absorción de diversos espectros  $\alpha$ -cuarzo publicados en la bibliografía.

Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ )										Referencia
1168	-	1095	804	784	695	523	465			79
1168	-	1090	800	780	697	514	463	398	370	80
1168	-	1090	800	780	697	505	460	398	370	80
1170	1147	1085	800	782	697	515	470	400	372	80
1176	1150	1097	801	781	696	513	470	399	374	81
1161	-	1078	798	779	695	510	455			82

TABLA VII. Frecuencia de las bandas de absorción de diversos espectros de  $\text{SiO}_2$  amorfo publicados en la bibliografía.

Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ )						Referencia
1180	1086	-	790	-	460	80
1180	1100	-	800	-	460	80
1200	1080	945(1)	790	560(1)	460	80
-	1108	-	805	-	468	81
-	1096	-	800	-	475	87

lente. Este estado de agregación es muy superior al considerado en el caso del KBr y por tanto, el aumento de la frecuencia de las bandas que cabría esperar al disminuir  $\epsilon_m$ , es compensado por una mayor agregación de las partículas que como hemos visto anteriormente, causa el efecto contrario. Hay que hacer notar que la diferencia entre los espectros de la Figura 42, en cuanto a las intensidades relativas de las bandas de menor frecuencia, es debida a que el AgCl empieza a absorber a estas frecuencias.

### 5.3.2. Silice amorfa

#### 5.3.2.1. Consideraciones previas

Un sólido amorfo, es decir con completo desorden estructural, no debería presentar modos longitudinales y consecuentemente, su espectro infrarrojo no mostraría efectos de polarización. Recientemente, algunos autores (84, 85) han observado una banda a  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro infrarrojo de muestras de  $\text{SiO}_2$  obtenidas por oxidación de Si y la han asignado a un modo longitudinal. Con objeto de confirmar experimentalmente esta asignación, se preparó un film de  $\text{SiO}_2$  sobre un sustrato de AgCl(SIL(SI)). Los espectros infrarrojos obtenidos para esta muestra a diferentes orientaciones de la radiación incidente ( $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $60^\circ$ ), se presentan en la Figura 43. En primer lugar, hay que hacer notar que las bandas que aparecen a  $\sim 950$  y  $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$ , corresponden a modos localizados que han sido asignados previamente a vibraciones de tensión y fle



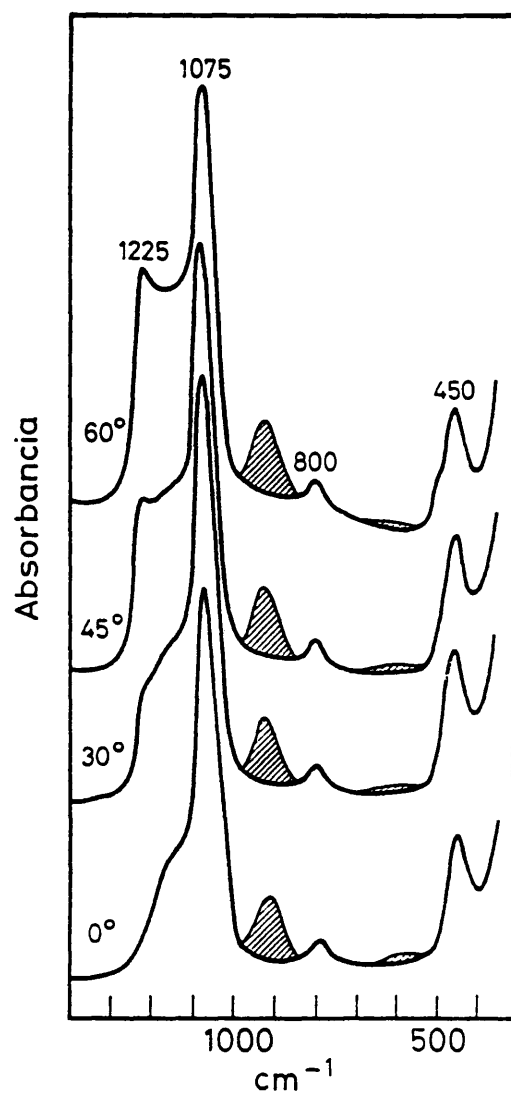


Fig. 43. Espectros infrarrojos obtenidos para un film de  $\text{SiO}_2$  amorfo con diferentes orientaciones respecto a la radiación incidente.

ción de los grupos Si-O externos respectivamente (86). Estos modos no serán tenidos en cuenta en este estudio por no ser intrínsecos del sólido y por tanto, no ser contemplados por sus constantes ópticas (Tabla V, apéndice). Hecha esta aclaración, en la Figura 43 podemos observar que la intensidad relativa del hombro a  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  aumenta al disminuir el ángulo de incidencia. Este comportamiento dicróico constituye una prueba indiscutible del carácter longitudinal de este modo (27), confirmando los resultados obtenidos por Hu (84) y por Hübner y col. (85) en silicio oxidado. Por la misma razón que la anterior, el hombro que aparece a  $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro de la muestra orientada a  $60^\circ$  (Fig. 43d), debe asignarse a un modo longitudinal del  $\text{SiO}_2$  amorfo correspondiente al modo transversal a  $465 \text{ cm}^{-1}$  (Tabla V, apéndice).

La presencia de modos longitudinales en los espectros infrarrojos del  $\text{SiO}_2$  amorfo indica la existencia de un cierto orden estructural a distancias muy superiores a las interatómicas. Por esta razón, su espectro infrarrojo puede presentar efectos de polarización y depender de los factores considerados por la TCDP. Efectivamente, la observación de la Tabla VII en la que se presentan las frecuencias de las bandas de algunos de los espectros de  $\text{SiO}_2$  amorfo publicados en la bibliografía, pone de manifiesto diferencias que como veremos más adelante, deben ser atribuidas a efectos de polarización. Si no se consideran las bandas a  $\sim 950$  y  $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$ , estas diferencias se refieren a la posición de las bandas y a la presencia de un hombro a alta frecuencia en algunos de los espectros. Al igual que ocurría en el  $\alpha$ -cuarzo (Tabla VI) la ban-

da cuya frecuencia presenta mayor variación es la que aparece a  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ . Esta variación está de acuerdo con la evolución de la frecuencia de los modos del  $\text{SiO}_2$  amorfo en función del factor de forma (Fig. 44) y puede explicarse si se tiene en cuenta la asignación de los mismos (Tabla V, apéndice), la cual ha sido confirmada experimentalmente por sustitución isotópica de  $^{16}\text{O}$  por  $^{18}\text{O}$  (88) y de  $^{28}\text{Si}$  por  $^{30}\text{Si}$  (89). El modo a  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  ha sido atribuido a movimientos de tensión Si-O con alta contribución de los átomos de oxígeno mientras que el modo a  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  se ha asignado al mismo tipo de movimientos pero con mayor contribución del silicio. Así mismo, el modo a  $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$  ha sido asignado a movimientos de deformación O-Si-O. De acuerdo con esta asignación y por las mismas razones ya explicadas en el caso del  $\alpha$ -cuarzo, el modo que mayor variación debe presentar como consecuencia de los efectos de la polarización (forma) es el modo a  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ .

Con objeto de mostrar la posible variabilidad de los espectros del  $\text{SiO}_2$  amorfo como consecuencia de la forma de sus partículas no sólo en frecuencias, sino también en intensidades relativas de las bandas, en la Figura 45 se presentan los espectros calculados para las distintas formas límite junto con el que correspondería al "monocristal". En este caso el término monocristal no se refiere evidentemente a un sólido ordenado sino a una red tridimensional infinita en la que no existirían fenómenos de polarización. Si comparamos los espectros correspondientes a las tres formas límite, podemos observar que el del cilindro y el de la esfera son los más similares entre sí. Ambos espectros sólo se diferencian en la posi-

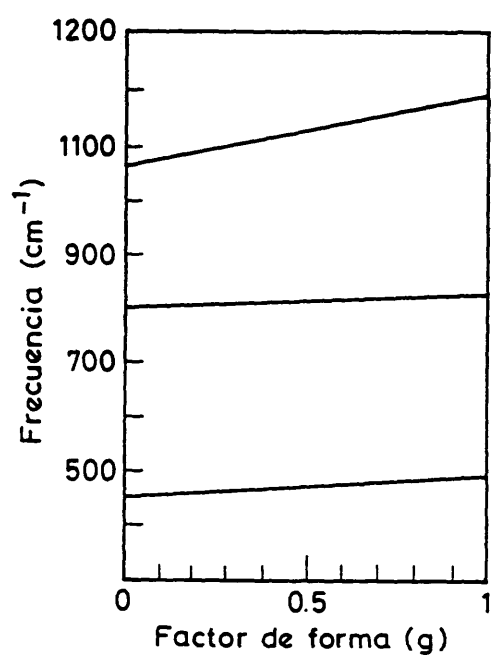


Fig. 44. Evolución de la frecuencia de los modos de vibración del SiO<sub>2</sub> amorfo en función del factor de forma.

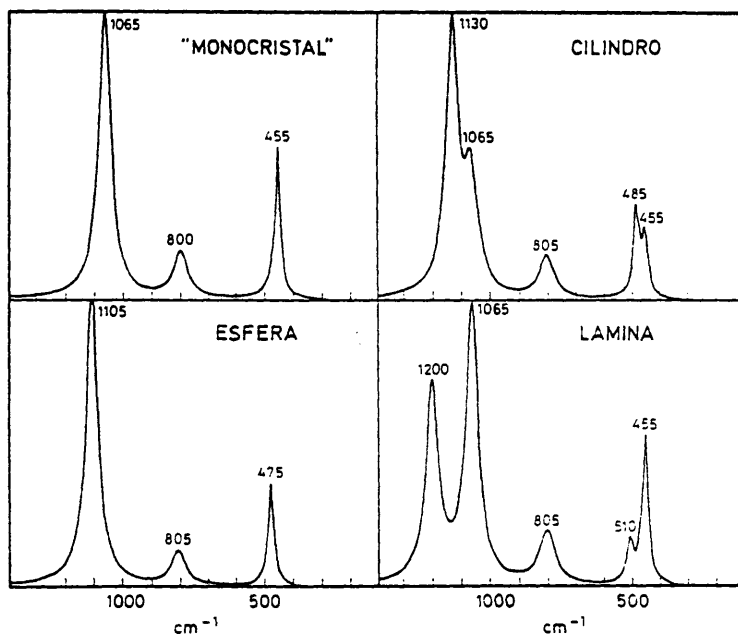


Fig. 45. Espectros calculados para partículas aisladas de  $\text{SiO}_2$  amorfo con distinta morfología.

ción de la banda de mayor frecuencia y en la presencia de dos bandas de muy pequeña intensidad a  $1065$  y  $455\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del cilindro. En el caso de la lámina, aunque su espectro presenta el mismo número de bandas que el correspondiente al cilindro, su posición e intensidad relativa hacen que este espectro se diferencie claramente de los otros dos. Es interesante destacar en este caso, la presencia de una banda a  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  (modo longitudinal) que como vemos es característica sólo de formas laminares.

#### 5.3.2.2. Efecto de la forma de las partículas

Los espectros infrarrojos obtenidos para las distintas muestras estudiadas en este trabajo, se presentan en la Figura 46. Como puede observarse, si no se consideran las bandas a  $\sim 950$  y  $\sim 570\text{ cm}^{-1}$  asignadas a modos localizados, las principales diferencias entre los espectros consisten en un cambio en las frecuencias de las bandas que es más acusado para la de mayor frecuencia, y en la intensidad del hombro a alta frecuencia. Los espectros en los cuales estas diferencias presentan sus valores extremos, son los correspondientes a las muestras obtenidas por el proceso sol-gel (Fig. 46a) y por tratamiento hidrotermal (Fig. 46f), presentando las demás características intermedias. Por esta razón, sólo se presentarán los resultados obtenidos del análisis de los espectros de las dos muestras anteriormente mencionadas, así como los correspondientes a la muestra sintetizada por hidrólisis de TEOS en presencia de  $\text{NH}_4\text{OH}$  por presentar el mayor grado de homogenei

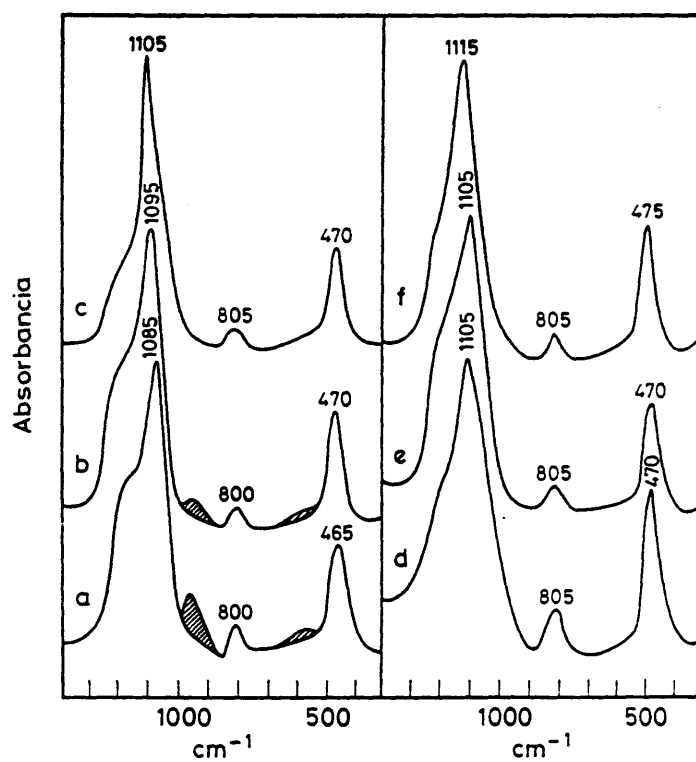


Fig. 46: Espectros infrarrojos de distintas muestras de  $\text{SiO}_2$  amorfo: a) SIL(S2) ( $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=4$ ), b) SIL(S2) bis ( $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=6$ ), c) SIL(S3), d) SIL(C2), e) SIL(C1), f) SIL(S4). Las bandas correspondientes a modos localizados han sido rayadas.

dad (Fig. 48).

En la Figura 47 se presenta el espectro de la muestra obtenida por el proceso sol-gel (SIL(S2)) que como se observa, puede ser interpretado por una mezcla heterogénea de partículas laminares, lo que está de acuerdo con las observaciones realizadas mediante el microscopio electrónico (Fig. 47). Aunque el ajuste entre el espectro experimental y el calculado es notable, la anchura de las bandas experimentales indica claramente una mayor heterogeneidad en formas de partícula que la considerada para el cálculo. Por otra parte, debe puntualizarse que aunque el espectro se ha calculado considerando partículas aisladas ( $f = 0.0001$ ), se obtienen resultados muy similares si se consideran estados de agregación definidos por  $f < 0.3$ . Por ello, puede concluirse que para estados de baja y media agregación, este fenómeno tiene poco efecto sobre el espectro infrarrojo del  $\text{SiO}_2$  amorfo.

El espectro experimental de la muestra obtenida por hidrólisis de TEOS en presencia de  $\text{NH}_4\text{OH}$  se presenta en la Figura 48. De acuerdo con las observaciones llevadas a cabo mediante microscopía electrónica (Fig. 48), esta muestra está constituida por esferas, lo que no justificará la presencia del hombro a  $1170\text{ cm}^{-1}$  que como vimos anteriormente es característico de formas laminares (Fig. 45). De hecho, para reproducir dicho hombro ha sido necesario considerar en el cálculo una pequeña fracción de partículas con forma laminar (Fig. 48). Una observación más detallada de la muestra (Fig. 49) pone de manifiesto que efectivamente una parte de las esferas están



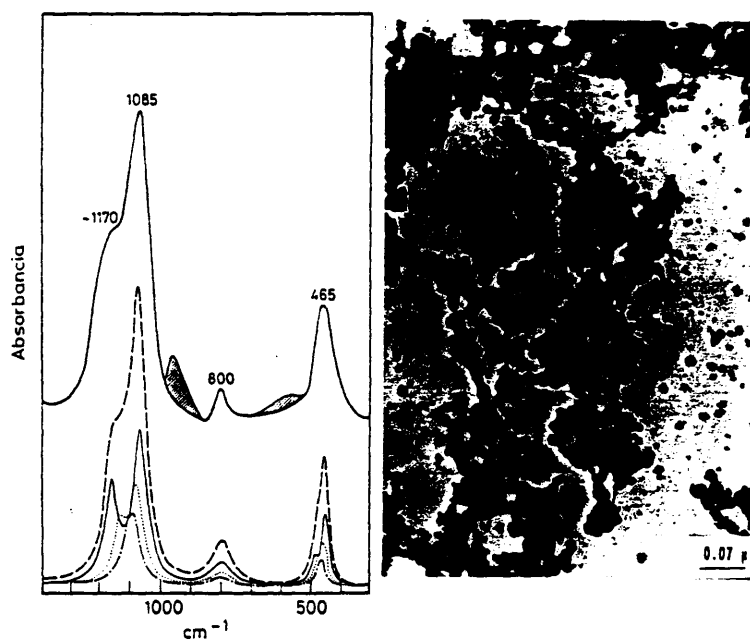


Fig. 47: Micrografías y espectros infrarrojos de la muestra de  $\text{SiO}_2$  amorfo SIL(S2); (—) experimental, (---) calculado para partículas aisladas ( $f=0.0001$ ): (—)  $g_1=0.8$  (50%), (...)  $g_1=0.6$  (30%), (-.-)  $g_1=0.46$  (20%). Las bandas asignadas a modos localizados han sido rayadas.

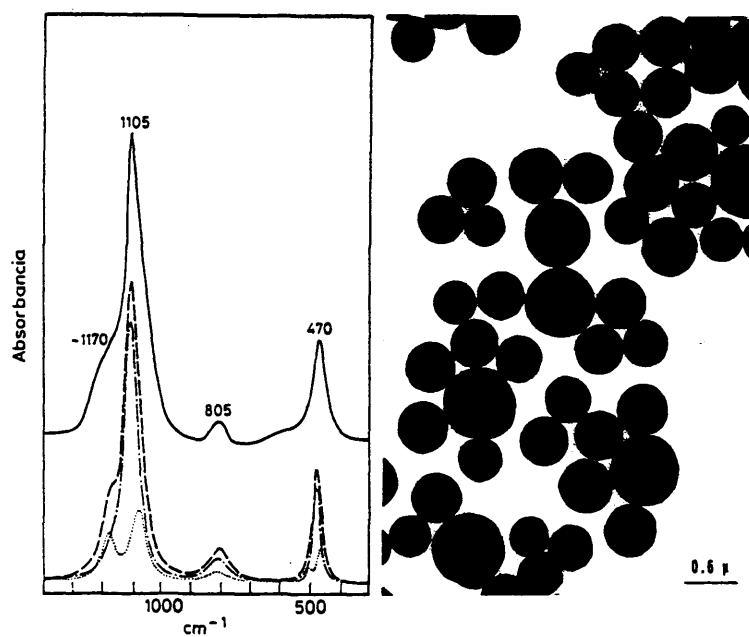


Fig. 48: Micrografía y espectros infrarrojos de la muestra de  $\text{SiO}_2$  amorfo SIL(S3); (—) experimental, (---) calculado para partículas aisladas ( $f=0.001$ ): (-.-)  $g_1 = 0.33$  (70%), (...)  $g_1 = 0.8$  (30%).

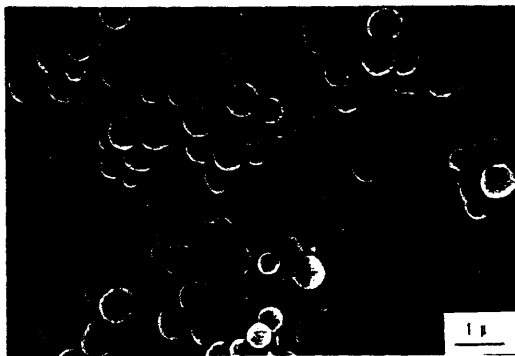


Fig. 49: Micrografía de barrido de la muestra de  $\text{SiO}_2$  amorfo  
SIL(S3).

sinterizadas formando láminas. Este comportamiento es semejante al observado anteriormente por el  $\text{TiO}_2$  sintetizado por un procedimiento similar (Fig. 34) e ilustra la utilidad de la espectroscopia infrarroja como técnica de caracterización. El buen ajuste entre los espectros experimental y calculado de la Figura 48 es debido a la homogeneidad que presenta la muestra. Finalmente, debe señalarse que los espectros presentados por las muestras Cab-osil M-5 y sílice fundida (Fig. 46) no difieren apreciablemente del anteriormente estudiado en cuanto a la posición de las bandas de absorción, por lo que su interpretación es análoga. Sin embargo, la mayor anchura de las bandas en los espectros de estas dos muestras indica una mayor heterogeneidad en formas de partícula en torno a los 2 máximos considerados ( $g_1 = 0.33$  y  $0.8$ ).

El espectro experimental de la muestra obtenida por tratamiento hidrotermal (SIL(S4)) se presenta en la Figura 50. Este espectro puede interpretarse por partículas con forma de esferoide prolato, de acuerdo con las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica (Fig. 50) si bien, la anchura de la banda de mayor frecuencia es notablemente superior en el espectro experimental que en el calculado, debido a la heterogeneidad que presenta esta muestra.

De los resultados presentados anteriormente puede concluirse que el hombro que aparece a alta frecuencia en la mayor parte de los espectros de  $\text{SiO}_2$  amorfo es característico de partículas laminares y que su posición e intensidad relativa depende del grado de laminaridad (valor de  $g$ ). Como puede

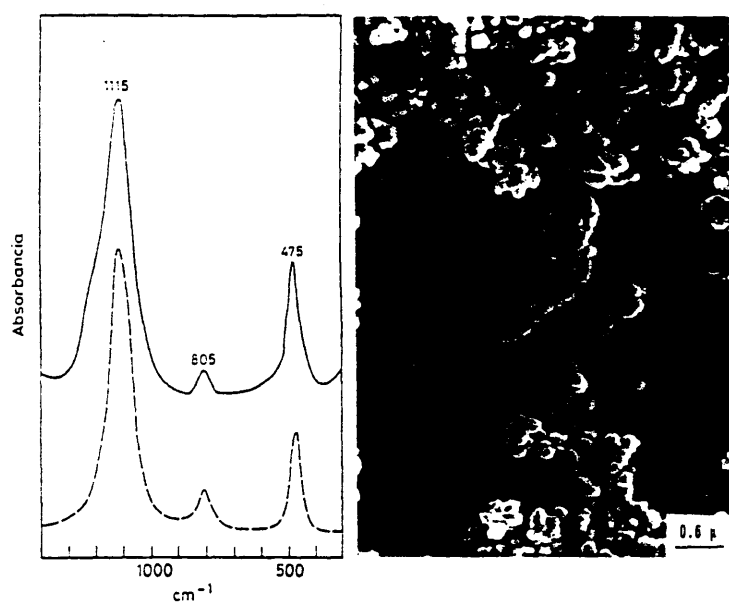


Fig. 50: Micrografía y espectros infrarrojos de la muestra de  $\text{SiO}_2$  amorfo SIL(S4); (—) experimental, (---) calculado para partículas aisladas ( $g_1=0.22$ ,  $f=0.0001$ ).

observarse en la Figura 47, a medida que aumenta  $g_1$ , el hombro se desplaza a frecuencias mayores (más próximas a las del modo longitudinal) y aumenta su intensidad.

#### 5.3.2.3. Efecto de la matriz y del estado de agregación

Como en el caso del  $\alpha$ -cuarzo, debido a la poca variabilidad de los espectros de  $\text{SiO}_2$ , los efectos de la matriz y de la agregación se han estudiado empleando un film del material depositado sobre un cristal de  $\text{AgCl}$ . El espectro así obtenido para la muestra sintetizada por tratamiento hidrotermal (Fig. 51) pone de manifiesto que las frecuencias de los máximos no han variado apreciablemente respecto al espectro obtenido en  $\text{KBr}$  (Fig. 50). Este hecho, al igual que en el caso del cuarzo, no quiere decir que la matriz no tenga efecto sino que el aumento de frecuencia que cabría esperar al disminuir la constante dieléctrica de la matriz ( $\epsilon_m = 1$ ), ha sido compensado con un alto estado de agregación de las partículas. Así, para reproducir el espectro ha sido necesario considerar en el cálculo un estado de agregación definido por  $f = 0.55$  (Fig. 51), si bien, como en el caso del  $\text{KBr}$ , la anchura de las bandas es superior en el espectro experimental como consecuencia de la heterogeneidad de la muestra (Fig. 50).

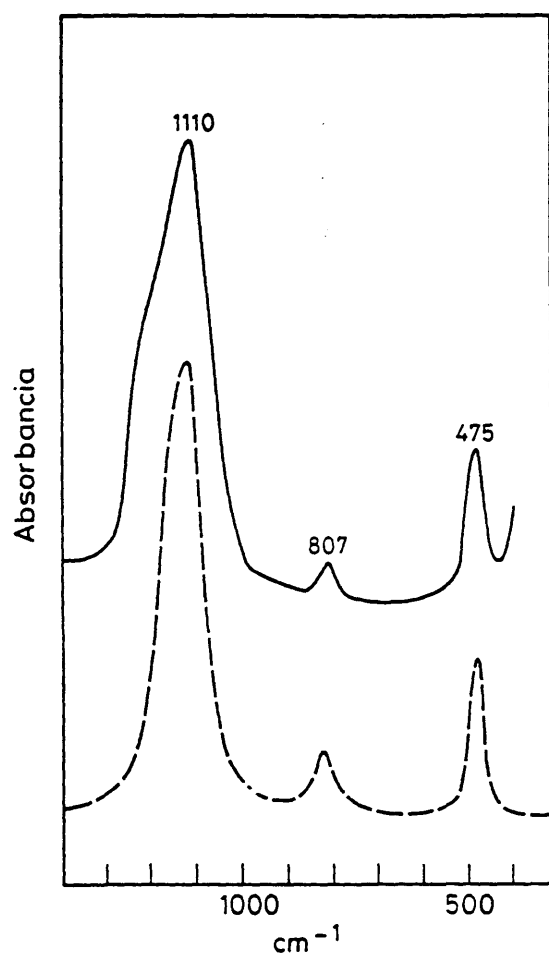


Fig. 51. Espectros infrarrojos de la muestra de SiO<sub>2</sub> amorfo SIL(S4) depositada sobre KRS-5; (—) experimental, (---) calculado para partículas agregadas ( $g_1=0.22$ , ( $f=0.55$ )).

6. APLICACIONES DE LA TCDP A DIVERSOS ASPECTOS  
DE LA QUIMICA DEL ESTADO SOLIDO



A lo largo de este trabajo se ha mostrado claramente que el espectro infrarrojo de un sólido microcristalino varia fundamentalmente con la forma y el estado de agregación de sus partículas, lo cual es tenido en cuenta por la TCDP. Por tanto, resulta evidente que el análisis de espectros mediante dicha teoría, convierte a la espectroscopía infrarroja en una poderosa herramienta para la caracterización de sólidos microcristalinos. Hay que resaltar que mediante este análisis, no sólo es posible determinar la forma y el estado de agregación de los microcristales, sino que también puede extraerse información referente a otros aspectos relacionados con la química del estado sólido. Así, en otras aplicaciones, permite seguir la evolución de un sólido microcristalino con la temperatura, determinar la orientación de los ejes cristalográficos en microcristales, asignar las bandas de un espectro de absorpción y determinar parcialmente las constantes ópticas de un sólido en el infrarrojo.

En este capítulo se presentan algunos ejemplos relacionados con las aplicaciones anteriormente mencionadas, los cuales sirven para mostrar la utilidad de la espectroscopía infrarroja como técnica de caracterización.

#### 6.1. Evolución de un sólido con la temperatura (sinterización)

Un aspecto muy comunmente estudiado en química de estado sólido es la evolución de un sólido con la temperatura. La espectroscopía infrarroja puede suministrar información refe-

rente a dicha evolución a través del análisis de los espectros mediante la TCDP. Para ilustrar esta aplicación se ha elegido una muestra homogénea de rutilo constituida por partículas esféricas (Fig. 31). Cuando calentamos el material a  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ , las partículas comienzan a sinterizar como puede observarse mediante el microscopio electrónico (Fig. 52). Este comportamiento es puesto de manifiesto en su espectro infrarrojo fundamentalmente por un desplazamiento de la banda a  $655\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 31) hacia menor frecuencia ( $635\text{ cm}^{-1}$ ) y por la aparición de un hombro a  $\sim 560\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 52). De acuerdo con el análisis de este espectro, el desplazamiento de la banda a  $655\text{ cm}^{-1}$  debe atribuirse a un aumento del estado de agregación de las esferas ( $f = 0.2$ ) con respecto a la muestra inicial ( $f = 0.1$ ). Sin embargo, el hombro a  $560\text{ cm}^{-1}$  se debe a la formación de nuevas partículas con formas de placa procedentes de la sinterización de varias partículas esféricas, lo cual está de acuerdo con las observaciones llevadas a cabo mediante microscopía electrónica (Fig. 52). Es interesante hacer notar que el espectro presentado anteriormente es muy similar al de la Figura 34 y por tanto, su interpretación es análoga. El efecto de la sinterización es aún más evidente si calentamos la muestra a  $1300^{\circ}\text{C}$  (Fig. 53). Como puede observarse en esta figura, la banda correspondiente al material sinterizado aparece ahora a  $535\text{ cm}^{-1}$ , indicando la existencia de una mayor agregación entre las partículas ( $f = 0.5$ ). El aumento de intensidad de esta banda junto con la aparición del hombro a  $\sim 720\text{ cm}^{-1}$  pone de manifiesto que la proporción de partículas sinterizadas se ha incrementado, lo cual se observa claramente mediante el microscopio electrónico (Fig. 53). Por otra parte, la

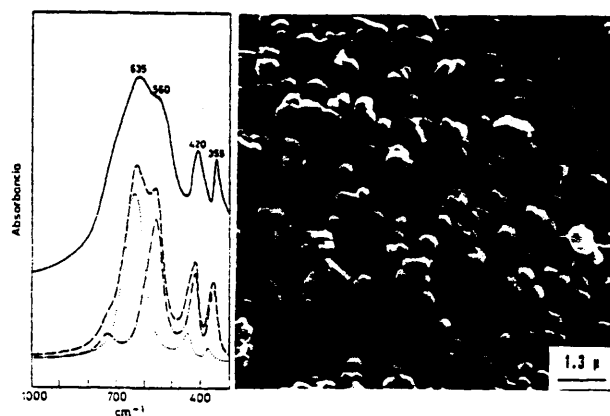


Fig. 52: Micrografía y espectros infrarrojos de la muestra de rutilo RUT(S1) calentada a 1000°C; (—) experimental, (---) calculado por partículas agregadas ( $f=0.2$ ): (...)  $g_1=0.33$  (55%), (-.-)  $g_1=0.7$  (45%).

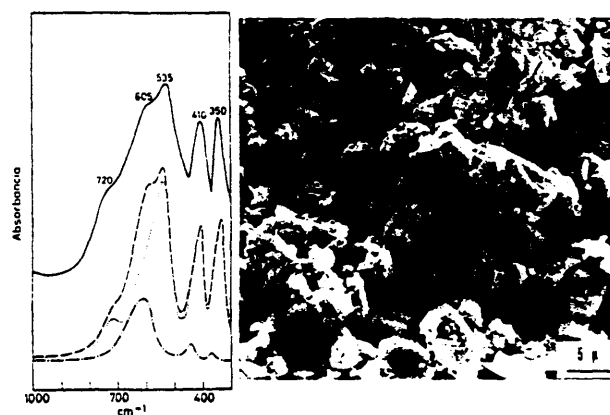


Fig. 53: Micrografía y espectros infrarrojos de la muestra de rutilo RUT(S1) calentada a 1300°C; (—) experimental, (---) calculado para partículas agregadas: (...)  $g_1=0.7$ ,  $f=0.5$  (70%), (-.-)  $g_1=0.33$ ,  $f=0.35$  (30%).

banda correspondiente a las partículas iniciales aparece ahora a  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ , mostrando que su grado de agregación también ha aumentado ( $f = 0.35$ ).

Un caso curioso de señalar aquí es el de la muestra RUT(S4), la cual fué obtenida por fusión de microcristales heterogéneos de  $\text{TiO}_2$  en una llama a  $\sim 2300^\circ\text{C}$  y posterior solidificación de las gotas fundidas (Cap. 3). Como consecuencia de este proceso, las partículas inicialmente heterogéneas adoptaron una morfología esférica, tal como lo demuestra una primera observación de las mismas mediante el microscopio electrónico (Fig. 54). Sin embargo, para reproducir su espectro es necesario considerar no sólo esferas ligeramente agregadas, sino también partículas laminares con un alto estado de agregación (Fig. 54). Una observación más detallada de esta muestra confirma dicha interpretación, poniendo de manifiesto que en efecto, algunas de las esferas están realmente constituidas por láminas fuertemente agregadas (Fig. 55). Es curioso e interesante de resaltar cómo muestras tan similares desde el punto de vista del microscopio electrónico, presentan espectros infrarrojos tan diferentes (Figs. 31, 34 y 54). Este comportamiento supone un ejemplo claro del potencial uso de la espectroscopía infrarroja como técnica de caracterización.

#### 6.2. Determinación de la orientación de los ejes cristalográficos en microcristales

Como se dijo en el Capítulo 3, en todos los cálculos presentados en este trabajo se ha supuesto que los ejes cristalo

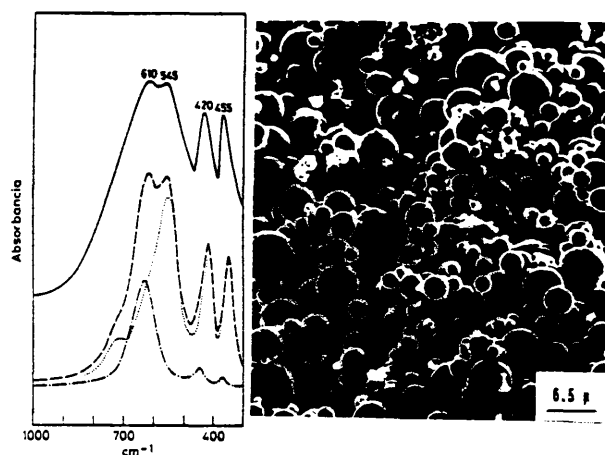


Fig. 54: Micrografía y espectros infrarrojos de la muestra de rutilo RUT(S4); (—) experimental, (---) calculado para partículas agregadas: (---)  $g_1=0.33$ ,  $f=0.23$  (45%), (...)  $g_1=0.65$ ,  $f=0.64$  (55%).



Fig. 55: Detalle de las partículas de la muestra de rutilo RUT(S4).

gráficos coinciden con los ejes morfológicos de las partículas. Además, para el caso de partículas no esféricas, se ha supuesto que el eje c cristalográfico coincide con el eje de revolución del elipsoide. La demostración de la validez de tales suposiciones servirá para mostrar la utilidad de la espectroscopia infrarroja para la determinación de las orientaciones de los ejes cristalográficos en los microcristales. Para ello, se han elegido dos muestras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , una constituida por partículas con forma de esferoide prolato (Fig. 14), y otra constituida por partículas de forma laminar con un valor de  $g_1$  de 0.76 (Fig. 18). En la Figura 56 se presentan los espectros calculados para dichas muestras con los mismos valores de  $g_1$  que los presentados en las Figuras 14 y 18, pero suponiendo que el eje c no coincide con el eje de revolución del elipsoide. Como puede observarse, ambos espectros son muy diferentes de los obtenidos experimentalmente (Figs. 14 y 18) lo cual afirma obviamente la validez de la suposición inicial. Esto mismo puede ser confirmado mediante difracción de electrones. Los diagramas de difracción obtenidos para un microcristal aislado de dichas muestras se presentan en la Figura 57. El análisis de estos difractogramas indica que en efecto, en el esferoide prolato el eje c es colinear con el eje mayor del elipsoide mientras que en la lámina el eje c es perpendicular a la misma.

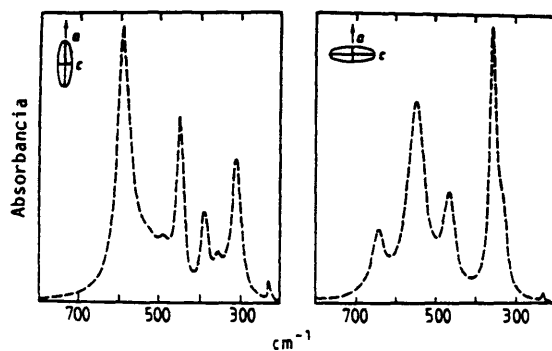


Fig. 56: Espectros de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  calculados con los factores de forma: izquierda,  $g_1=g_2=0.46$ ; derecha,  $g_1=g_2=0.12$ . Las orientaciones de los ejes cristalográficos están marcadas en la figura. Las flechas indican la dirección del eje de revolución del elipsoide.

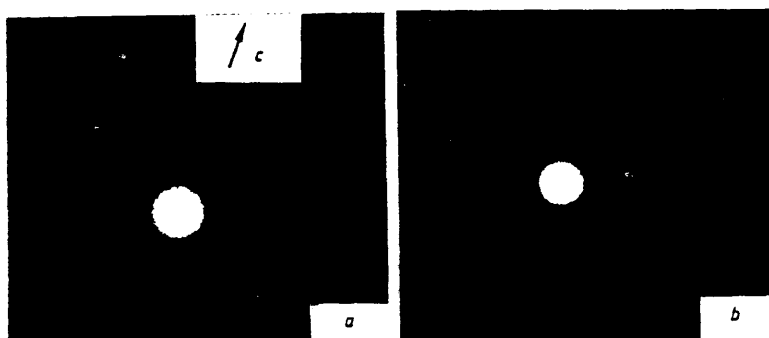


Fig. 57: Diagramas de difracción de electrones obtenidos para un monocristal de la muestra: a) HEM(S1) (esferoide prolato), b) HEM(S3) (lámina).

### 6.3. Asignación de las bandas del espectro de absorción de un sólido microcristalino

La asignación de las bandas del espectro de absorción de un sólido microcristalino no es evidente incluso cuando se ha llevado a cabo el estudio de su espectro de reflexión (90). Esto es debido fundamentalmente al posible solapamiento de las bandas y sobre todo, a los efectos de polarización que como hemos visto, pueden hacer variar el espectro con la forma de las partículas y su estado de agregación. El análisis de espectros mediante la TCDP permite llevar a cabo esta asignación a través de las gráficas que representan la evolución de la frecuencia de los modos de vibración en función del factor de forma, lo cual va a ser ilustrado con algunos ejemplos relacionados con los óxidos estudiados.

El doblete que aparece en el espectro del  $\alpha$ -cuarzo a  $780\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ , ha sido asignado al carácter transversal y longitudinal de un mismo modo de simetría  $E$  (82). Sin embargo, el análisis del espectro de  $\alpha$ -cuarzo presentado en la Figura 41, por medio de la Figura 38, pone de manifiesto que la banda a  $780\text{ cm}^{-1}$  corresponde a un modo de simetría  $A_2$  y la banda a  $800\text{ cm}^{-1}$ , a un modo de simetría  $E$ . Por tanto, la interpretación de la evolución de dicho doblete con la presión, sugerida por Wong y col. (82) basándose en una asignación incorrecta de las bandas, debe ser examinada nuevamente.

Otro ejemplo interesante se refiere a la asignación de la banda a  $\sim 540\text{ cm}^{-1}$  que aparece en los espectros de partí-



culas de hematites con forma de esferoide prolato (Fig. 14) y con forma laminar de  $g_1 = 0.76$  (Fig. 18). En principio, podría pensarse que esta banda corresponde al mismo modo de la hematites en ambos casos. Sin embargo, el análisis de los espectros mediante el uso de la Figura 10 pone de manifiesto que dicha banda corresponde a un modo de simetría  $A_{2u}$  en el espectro de los esferoides y a un modo de simetría  $E_u$  en el espectro de las láminas, lo cual demuestra claramente que para asignar correctamente las bandas de un espectro es necesario tener en cuenta los efectos de polarización (90).

Por último, debe mencionarse que el análisis presentado puede extenderse a todas las bandas del espectro, si bien es necesario tener en cuenta el efecto de la agregación entre las partículas que como hemos visto, afecta a la posición de las bandas de absorción.

#### 6.4. Determinación de las constantes ópticas de un sólido

Es importante hacer notar que a partir del espectro de absorción de un sólido microcristalino no es posible obtener sus constantes ópticas. De hecho la determinación de dichas constantes se lleva a cabo mediante el análisis de su espectro de reflexión, obtenido a partir de un monocristal (26). Sin embargo, el análisis de su espectro de absorción puede ser de gran utilidad para completar los datos ópticos de un sólido para el cual, sólo se conozcan parcialmente. Este aspecto será mostrado en el caso de la  $\alpha$ -cristobalita (90).

El espectro de reflexión de la  $\alpha$ -cristobalita no ha sido analizado hasta el momento, por lo que no existen en la bibliografía datos completos de sus constantes ópticas. Las características vibracionales de este compuesto se reducen a un pequeño conjunto de datos obtenidos a partir de muestras policristalinas (91-93). Por otra parte, la asignación propuesta de sus modos vibracionales ha sido llevada a cabo por comparación con los publicados previamente para el  $\alpha$ -cuarzo (81), si bien esta asignación no parece concordar con los tratamientos teóricos efectuados (93) por lo que será revisada en este estudio.

La determinación de los datos ópticos de la  $\alpha$ -cristobalita ha sido llevada a cabo basándose en el número de modos predichos por la Teoría de grupos. Este óxido cristaliza en el sistema tetragonal y pertenece al grupo de simetría  $P4_12_12$  ( $\cong D_4^4$ ) con cuatro fórmulas por celdilla unidad. El análisis de grupo factorial predice la siguiente representación irreducible después de restar los modos acústicos (94).

$$\tau = 4A_1(R) + 4A_2(IR) + 5B_1(R) + 4B_2(R) + 8E(IR, R)$$

Como podemos observar, se obtienen doce modos activos en infrarrojo, cuatro con simetría  $A_2$  y ocho con simetría  $E$ , siendo estos últimos también activos en Raman, lo que se ha aprovechado para obtener los valores de  $\omega_T$  para dichos modos. El espectro Raman obtenido para la cristobalita se presenta en la Figura 58. Este espectro es esencialmente el mismo publicado anteriormente por Bates (92), aunque para alguna de

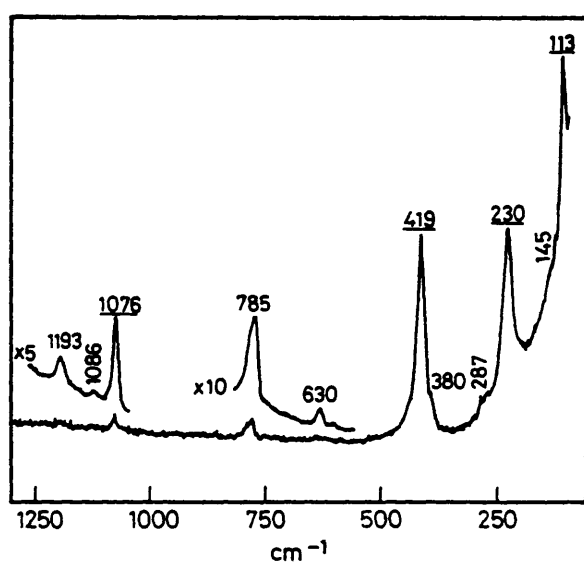


Fig. 58: Espectro Raman de microcristales de  $\alpha$ -cristobalita.  
 Las bandas correspondientes a los modos  $A_1$  han sido subrayadas.

las bandas se propone una asignación diferente (90). Así, la banda observada a  $630\text{ cm}^{-1}$  y atribuida a un modo de simetría  $A_2$  por Bates, debe ser asignada a un modo de simetría  $E$  puesto que también está presente en el espectro infrarrojo (95) y los cálculos teóricos llevados a cabo por Etchepare y col.

(93), dan un modo de esta simetría a una frecuencia próxima a la observada. Por las mismas razones, los hombros que aparecen a  $380$  y  $145\text{ cm}^{-1}$ , deben atribuirse a modos de simetría  $E$ . Por otra parte, hemos asignado la banda de frecuencia  $1193\text{ cm}^{-1}$  a un modo de simetría  $E$  en vez de a un modo de simetría  $B_2$  (92), debido a la presencia de una banda aproximadamente a la misma frecuencia en el espectro infrarrojo de reflexión (91) y a su baja intensidad pues los modos de simetría  $E$  dan lugar a bandas de poca intensidad en el espectro Raman (93). Por esta misma razón, las bandas intensas observadas a  $113$ ,  $230$ ,  $419$  y  $1076\text{ cm}^{-1}$  probablemente corresponden a modos de simetría  $A_1$ , si bien la banda a  $113\text{ cm}^{-1}$  también puede asignarse a un modo  $B_1$ , de acuerdo con los cálculos teóricos (93).

La frecuencia de los modos transversales de la cristobalita de simetría  $A_2$  es más difícil de determinar puesto que son inactivos en Raman. Sin embargo, se han escogido las frecuencias observadas en el espectro de reflexión a  $1120$ ,  $495$  y  $295\text{ cm}^{-1}$  (91) ya que en los cálculos teóricos también se predicen frecuencias próximas a estas (93). La frecuencia del cuarto oscilador  $A_2$  ( $160\text{ cm}^{-1}$ ) se ha obtenido a partir del espectro de la  $\alpha$ -cristobalita en el infrarrojo lejano (95).

Los valores de  $4\pi\rho$  para cada modo se determinaron a partir de la ecuación de Lyddane-Sachs and Teller (96), generalizada para cristales anisotrópicos por Cochran and Cowley (97):

$$\prod_j \frac{(\omega_{Lj})^2}{(\omega_{Tj})^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \quad (6.1)$$

y de la relación de la dispersión dada por la ecuación:

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \sum_j 4\pi\rho_j \quad (6.2)$$

suponiendo un desdoblamiento  $\omega_L - \omega_T$  similar al del  $\alpha$ -cuarzo. Finalmente, los valores de los factores de anarmonicidad ( $\gamma_1$ ) se obtuvieron a partir del espectro experimental (Fig. 59) como la relación entre la anchura a media altura y la frecuencia de cada banda. Hay que hacer notar que en cada valor de  $\gamma$  obtenido de esta manera, están incluidos los efectos de anarmonicidad así como los de la agregación y de la distribución de formas de partícula. Todos estos efectos actúan conjuntamente y no pueden ser evaluados por separado sin estudios de reflexión en un monocristal (90).

Con los datos ópticos así obtenidos, se calculó el espectro de la cristobalita para una muestra obtenida por calcinación de ácido silícico a 1100-1500°C (98), utilizando las formas de partícula (valor medio de  $g_1 = 0.6$ ) observadas mediante microscopía electrónica (Fig. 59). Posteriormente, se ajustaron los parámetros ópticos por comparación con el espec

tro experimental, mediante un proceso sucesivo de prueba y error. El mejor ajuste (Fig. 59) se obtuvo con las constantes presentadas en la Tabla VIII.

Una vez determinados los parámetros ópticos de la  $\alpha$ -cristobalita, puede calcularse la evolución de la frecuencia de los modos en función del factor de forma (Fig. 60). En esta figura puede observarse que en general, esta variación es muy pequeña, siendo sólo significativa para los modos de  $\omega > 1000 \text{ cm}^{-1}$  como en el caso del  $\alpha$ -cuarzo y  $\text{SiO}_2$  amorfo, lo cual es debido al carácter poco polarizable de este compuesto. Por similitud con el  $\alpha$ -cuarzo podríamos asignar los modos de la cristobalita de  $\omega > 1000 \text{ cm}^{-1}$ , a movimientos de tensión Si-O con alta contribución de los átomos de oxígeno y los de frecuencia comprendida entre 600 y 800  $\text{cm}^{-1}$ , al mismo tipo de movimientos pero con contribución de los átomos de Si fundamentalmente. Así mismo, los modos de frecuencia próxima a 500  $\text{cm}^{-1}$  podrían asignarse a movimientos de deformación O-Si-O y los restantes modos cuya frecuencia es inferior a 400  $\text{cm}^{-1}$ , a movimientos de torsión.

Finalmente, hay que resaltar que los diferentes espectros de la  $\alpha$ -cristobalita publicados en la bibliografía (78, 81) son muy similares al presentado en la Figura 59. Ello es debido al pequeño efecto de la polarización sobre sus modos (Fig. 60) y a la morfología laminar de sus partículas ya que la cristobalita es un óxido de alta temperatura, que procede de la transformación del  $\alpha$ -cuarzo cuyas partículas, como vimos, tienen una fuerte tendencia a adoptar formas laminares.

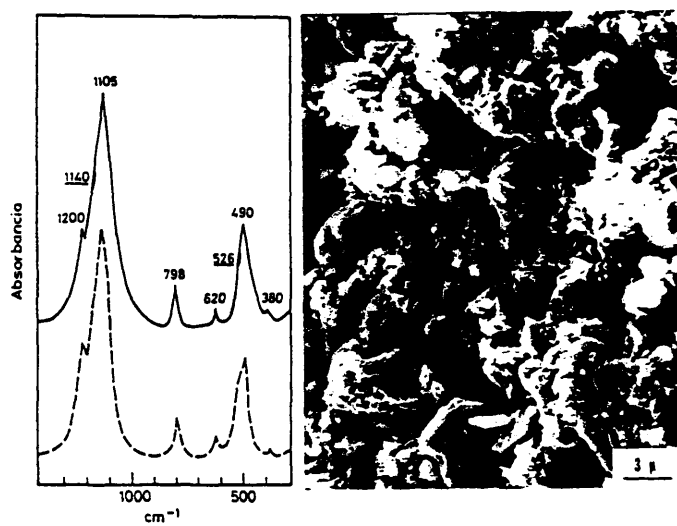


Fig. 59: Micrografía y espectros infrarrojos de la  $\alpha$ -cristobalita; (—) experimental, (---) calculado para partículas aisladas ( $g_1=0.6$ ,  $f=0.001$ ).

TABLA VIII. Constantes ópticas de la  $\alpha$ -cristobalita en el infrarrojo.

SIMETRIA	$\omega_T$	$\omega_L$	$4\pi\rho$	$\gamma$	$\epsilon_\infty$
$A_2$ ( $E \parallel c$ )	160	170	0.15	0.020	2.21
	295	305	0.21	0.070	
	495	540	0.43	0.083	
	1120	1166	0.17	0.048	
$E$ ( $E \perp c$ )	145	145	0.01	0.035	2.20
	287	287	0.01	0.035	
	380	380	0.02	0.037	
	485	525	0.50	0.086	
	620	635	0.04	0.038	
	785	796	0.06	0.036	
	1089	1144	0.27	0.051	
	1193	1221	0.05	0.064	



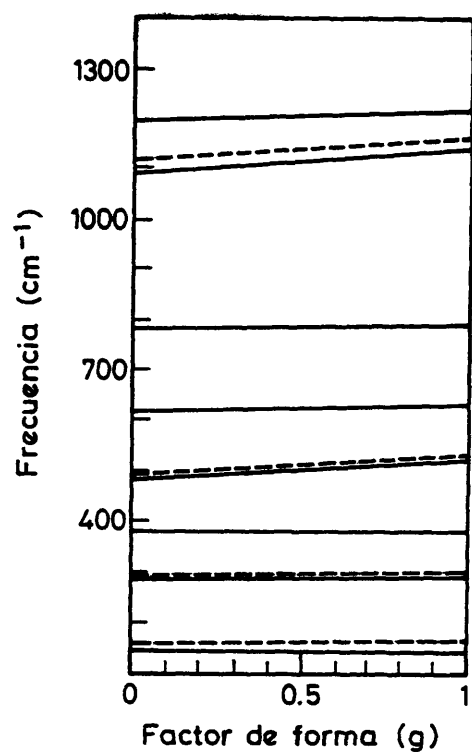


Fig. 60: Evolución de la frecuencia de los modos de vibración de la  $\alpha$ -cristobalita en función del factor de forma:  
(---)  $A_2$  ; (—) E

## 7. CONCLUSIONES

## 7. CONCLUSIONES

- 1.- Debido a fenómenos de polarización, el espectro infrarrojo de un óxido microcristalino es afectado por la forma y estado de agregación de los microcristales, efectos que pueden ser tenidos en cuenta por la Teoría de la Constante Dieléctrica Promedio. Factores tales como el tamaño de las partículas, diferencias de cristalinidad y no-estequiometría, no parecen tener influencia sobre el espectro infrarrojo de los óxidos estudiados.
- 2.- Al no tener en cuenta los fenómenos de agregación entre los microcristales, la Teoría de Absorción y "Scattering" de radiación por pequeñas partículas puede considerarse un caso particular de la Teoría de la Constante Dieléctrica Promedio.
- 3.- La magnitud de los efectos de polarización estudiados en este trabajo, depende de las propiedades intrínsecas del óxido, fundamentalmente de sus constantes dieléctricas.
- 4.- La forma de las partículas es el factor que tiene mayor influencia sobre el espectro infrarrojo de un óxido microcristalino, siendo el factor que determina fundamentalmente la anchura de las bandas en el caso de muestras heterogéneas.

- 5.- A medida que aumenta el grado de agregación entre las partículas de un óxido microcristalino, se produce una disminución de la frecuencia, un aumento de la anchura y una variación de la intensidad relativa de las bandas de absorción de su espectro infrarrojo. El grado de agregación no sólo depende de las propiedades intrínsecas del material, sino que también puede verse afectado por el método de preparación y por la matriz en que están inmersos los microcristales.
- 6.- La naturaleza de la matriz en que se encuentran inmersas las partículas de un óxido microcristalino, afecta a su espectro infrarrojo de forma poco significativa.
- 7.- El análisis de los espectros infrarrojos de óxidos microcristalinos mediante la Teoría de la Constante Dieléctrica Promedio, convierte a la espectroscopía infrarroja en una poderosa técnica de caracterización que permite obtener información sobre: a) la forma y el estado de agregación de las partículas que constituyen el material, b) la orientación de los ejes cristalográficos en microcristales, c) la naturaleza de los modos de absorción y d) las constantes ópticas del sólido.

## REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. R.M. DELL, Proc. Inter. Symp. of Reactivity of Solids. University of Bristol (1972).
2. E. MATIJEVIC, Ann. Rev. Mater. Sci. 15, 483 (1985).
3. H.K. BOWEN, Scient. Amer. 255(4), 147 (1986).
4. M. HARUTA y B. DELMON, J. Chim. Phys. 83, 859 (1986).
5. J.M. HONING y C.N.R. RAO, "Preparation and characterization of materials". Academic Press, New York (1981).
6. P.C. HIEMENZ, "Principles of Colloid and Surface Chemistry" Marcel Dekker Inc., New York and Basel (1977).
7. G. FEGLEY Jr. y E.A. BARRINGER, Mat. Res. Symp. Proc. 32, 181 (1984).
8. K. NAKAMOTO, "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds". John Wiley and Sons, New York (1963).
9. R.A. NYQUIST y R.O. KAGEL, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds". Academic Press, New York and London (1971).
10. R. RUPPIN y R. ENGLMAN, Rep. Prog. Phys. 33, 149 (1970).
11. L. GENZEL y T.P. MARTIN, Phys. Status Solidi (b) 51, 91 (1972).
12. L. GENZEL y T.P. MARTIN, Surf. Sci. 34, 33 (1973).
13. S. HAYASHI, N. NAKAMORI y H. KANAMORI, J. Opt. Soc. Jpn. 46, 176 (1979).
14. G.F. BOHREN y D.R. HUFFMAN, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles". John Wiley and Sons, New York (1983).
15. J.M. PERRIN y P.L. LAMY, Opt. Acta 28, 559 (1981).
16. J.A. OSBORN, Phys. Rev. 67, 151 (1945).

17. C. KITTEL, "Introduction to Solid State Physic". John Willey and Sons, New York (1976).
18. H.C. VAN DE HULST, "Light Scattering by Small Particles". John Willey and Sons, New York (1957).
19. J.T. LUXON, D.J. MONTGOMERY y R. SUMMITT, Phys. Rev. 188, 1345 (1969).
20. J.T. LUXON y R. SUMMITT, J. Chem. Phys. 50, 1366 (1969).
21. S. HAYASHI y H. KANAMORI, J. Phys. C 13, 1529 (1980).
22. C.J. SERNA, J.L. RENDON y J.E. IGLESIAS, Spectrochim. Acta 38 A, 797 (1982).
23. S.H. YARIV y E. MENDELOVICI, Appl. Spectrosc. 33, 410 (1979).
24. J.D. RUSSELL, "Infrared Spectra of Minerals". Ed. V.C. FARMER, Mineralogical Society, London (1974).
25. P.M.A. SHERWOOD, "Vibrational spectroscopy of solids". Cambridge at the University Press (1972).
26. G. TURRELL, "Infrared and Raman Spectra of Crystals". Academic Press, London and New York (1972).
27. D.W. BERREMAN, Phys. Rev. 130, 2193 (1963).
28. J.C. MAXWELL-GARNETT, Phil. Trans. R. Soc. 203, 385 (1904), 205, 237 (1906).
29. V.K. LA MER y R.H. DINEGAR, J. Am. Chem. Soc. 72, 4847 (1950).
30. E. MATIJEVIC, Progr. Colloid and Polymer Sci. 61, 24 (1976).
31. W. STÖBER, A. FINK y E. BOHN, J. Coll. Inter. Sci. 26, 62 (1968).
32. T. OGIHARA, N. MIZUTANI y M. KATO, Ceram. Inter. 13, 35 (1987).

33. E. MATIJEVIC, Pure and Appl. Chem. 50, 1193 (1978).
34. E. MATIJEVIC, Langmuir 2, 12 (1986).
35. M. OZAKI, S. KRATOCHVIL y E. MATIJEVIC, J. Coll. Inter. Sci. 102, 146 (1984).
36. E. MATIJEVIC y P. SCHEINER, J. Coll. Inter. Sci. 63, 509 (1978).
37. S. HAMADA y E. MATIJEVIC, J. Coll. Inter. Sci. 84, 274 (1981).
38. V. BARRON, J.L. RENDON, J. TORRENT y C.J. SERNA, Clays and Clay Miner. 32, 475 (1984).
39. E.A. BARRINGER y H.K. BOWEN, J. Am. Ceram. Soc. 65, C-199 (1982).
40. T. OGIHARA, R. IKEMOTO, N. MIZUTANI, M. KATO y Y. MITARAI, J. Mater. Sci. 21, 2771 (1986).
41. N.J. JUBB y H.K. BOWEN, J. Mater. Sci. 22, 1963 (1987).
42. D.L. CATONE y E. MATIJEVIC, J. Coll. Int. Sci. 48, 291 (1974).
43. J.H. JEAN y R.A. RING, Proc. 38 Inst. Ceram. Univ. Cambridge 11 (1986).
44. M. KERKER, Advan. Coll. Inter. Sci. 5, 105 (1975).
45. M. VISCA y E. MATIJEVIC, J. Coll. Inter. Sci. 68, 308 (1979).
46. B.J.J. ZELINSKI y D.R. UHLMANN, J. Phys. Chem. Sol. 45, 1069 (1984).
47. A. DURAN, C. SERNA, C. FORNES y J.M. FERNANDEZ-NAVARRO, J. Non-Crystal Solids 82, 69 (1986).
48. A.J. MONHEMIUS y B.C. STEELE, Proc. 38 Inst. Ceram. Univ. Cambridge 35 (1986).
49. R.S. SAPIESZKO y E. MATIJEVIC, J. Coll. Inter. Sci. 74, 405 (1980).



50. S. MIZUTANI, *Sediment.* 15, 419 (1970).
51. G.D. ULRICH, *Chem. and Eng.* 6, 22 (1984).
52. S. KITAKA, S. SASAKI y T. MORIMOTO, *J. Mater. Sci.* 22, 557 (1987).
53. T. MORIMOTO y S. KITAKA, *J. Coll. Inter. Sci.* 78, 356 (1980).
54. P. TARTE y J. PREUDHOMME, *Spectrochim. Acta* 26A, 2209 (1970b).
55. V.C. FARMER, "Infrared Spectra of Minerals", Ed. V.C. FARMER, Mineralogical Society, London (1974).
56. N.T. McDEVITT y W.L. BAUN, *Spectrochim. Acta* 20, 799 (1964).
57. H.C. DIESE, *Amer. Miner.* 52, 1198 (1967).
58. S. RAJENDRAN, R. SITAKARA y H.S. MAITI, *J. Sol. Stat. Chem.* 53, 227 (1984).
59. E. VOLSKA y W. SZAJDA, *J. Mater. Sci.* 20, 4407 (1985).
60. E. MENDELOVICI, *J. Coll. Inter. Sci.* 122, 293 (1988).
61. R. FUCHS, *Phys. Letters*, 48A, 353 (1974).
62. K.H. LIESER, *Angew. Chem. Inter. Edit.* 8, 188 (1969).
63. J.L. RENDON, J. CORNEJO, P. ARAMBARRI y C.J. SERNA, *J. Coll. Inter. Sci.* 92, 508 (1983).
64. L.A. MARUSAK, R. MESSIER y W.B. WHITE, *J. Phys. Chem. Solids* 41, 981 (1980).
65. U. SCHWERTMANN, R.W. FITZPATRICK, R.M. TAYLOR y D.G. LEWIS, *Clays and Clay Miner.* 27, 105 (1979).
66. C.J. SERNA, M. OCAÑA y J.E. IGLESIAS, *J. Phys. C* 20, 473 (1987).
67. C.N. DAVIES, "Aerosol Science" Academic Press, London and New York (1966).

68. P. CLIPPE, R. EVRAD y A.A. LUCAS, *Phys. Rev. B* 14, 1715 (1976).
69. T.P. MARTIN y H. SCHABER, *Phys. Status Solidi (b)* 81, K41 (1977).
70. S. HAYASHI, J. HIRONO, H. KANAMORI y R. RUPPIN, *J. Phys. Soc. Japn.* 46, 1602 (1979).
71. J.M. GERARDY y M. AUSLOOS, *Phys. Rev. B* 22, 4950 (1980).
72. M. OCANA, V. FORNES, J.V. GARCIA-RAMOS y C.J. SERNA, *J. Sol. Stat. Chem.* (en prensa).
73. P. CAMBIER, Comunicación personal.
74. R. WEHNER, *Phys. Status Solidi* 15, 725 (1966).
75. P. TARTE, *Silic. Ind.* 28, 345 (1963).
76. L.C. AFREMOW y J.J. VANDERBERG, *J. Paint. Tech.* 38, 169 (1966).
77. J.G. TRAYLOR, H.G. SMITH, R.M. NICKLOW y M.K. WILKINSON, *Phys. Rev. B* 3, 3457 (1971).
78. F. GERVAIS y B. PIRIOU, *J. Phys. C* 7, 2374 (1974).
79. I.I. PLYUSNINA, M.N. MALEYEV y G.A. YEFIMOVA, *Inter. Geol. Rev.* 13, 1750 (1969).
80. "The Sadtler infrared spectra. Handbook of minerals and clays". Ed. J.R. FERRARO, Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia (1982).
81. E.R. LIPPINCOTT, A. VAN VALKENBURG, C.E. WEIR y E.N. BUNTING, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 61, 61 (1958).
82. P.T.T. WONG, F.L. BAUDAIS y D.J. MOFFATT, *J. Chem. Phys.* 84, 671 (1986).
83. D. KRINSLEY e I. SMALLEY, *Science* 180, 1277 (1973).
84. S.M. HU, *J. Appl. Phys.* 51, 5945 (1980).

85. K. HÜBNER, L. SCHUMANN, A. LEMMANN, H.H. VAJEN y G. ZUTHER, Phys. Status Solidi (b) 104, K1 (1981).
86. M. DECOTTIGNIES, J. PHALIPPOU y J. ZARZYCKI, J. Mater. Sci. 13, 2605 (1978).
87. T.R. STEYER, K.L. DAY y D.R. HUFFMAN, Appl. Optics 13, 1586 (1974).
88. F.L. GALEENER y J.C. MIKKELSEN Jr., Phys. Rev. B 23, 5527 (1981).
89. F.L. GALEENER y A.E. GEISSBERGER, Phys. Rev. B 27, 6199 (1983).
90. M. OCAÑA, V. FORNES, J.V. GARCIA-RAMOS y C.J. SERNA, Phys. Chem. Miner. 14, 527 (1987).
91. I. SIMON y H.O. McMAHON, J. Chem. Phys. 21, 23 (1953).
92. J.B. BATES, J. Chem. Phys. 57, 4042 (1972).
93. J. ETCHEPARE, M. MERIAN y P. KAPLAN, J. Chem. Phys. 68, 1531 (1978).
94. W.G. FATELY, F.R. DOLLISH, N.T. McDEVITT y F.F. BENTLEY, "Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method". John Wiley and Sons, New York (1972).
95. J.N. PLENDL, L.C. MANSUR, A. HADNI, F. BREHAT, P. HENRY, G. MORLOT, F. NAUDIN y P. STRIMER, J. Phys. Chem. Sol. 28, 1589 (1967).
96. R.H. LYDDANE, R.G. SACHS y E. TELLER, Phys. Rev. 59, 673 (1941).
97. W. GOCHRAN y R.A. COWLEY, J. Phys. Chem. Solids 23, 447 (1962).
98. A.G. VERDUCH, J. Am. Cer. Soc. 41, 427 (1958).

## APENDICE

### 1. Constantes Ópticas de un sólido en el infrarrojo

Las propiedades ópticas de un sólido no magnético vienen determinadas por los valores de su índice de refracción ( $m$ ) o de su constante dieléctrica ( $\epsilon$ ). Ambas magnitudes son complejas, dependen de la frecuencia y vienen dadas por:

$$m = n + ik \quad (1)$$

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (2)$$

$m$  y  $\epsilon$  están relacionadas por las siguientes expresiones:

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (3)$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad (4)$$

$$n = \frac{\epsilon'^2 + \epsilon''^2 + \epsilon'}{2} \quad (5)$$

$$k = \frac{\epsilon'^2 + \epsilon''^2 - \epsilon'}{2} \quad (6)$$

La determinación de los parámetros  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  ó  $n$  y  $k$ , se efectúa mediante el análisis del espectro de reflexión de un monocristal debido a la imposibilidad de obtener espectros de absorción a partir de cristales en la mayor parte de los casos, lo cual se verá fácilmente con un ejemplo. Según la ley de Lambert-Beer, la absorbancia ( $A$ ) viene dada por:

$$A = \frac{\alpha X}{2.3} \quad (7)$$

siendo:  $\alpha$  = coeficiente de absorción

$X$  = espesor de muestra

Por otra parte,  $\alpha$  está relacionada con el coeficiente de extinción ( $k$ ) mediante la ecuación:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (8)$$

Si tomamos como ejemplo el caso del  $\alpha$ -cuarzo, para  $\lambda = 10 \mu\text{m}$ ,  $k = 2$ . Según la ecuación (8),  $\alpha = 0.8\pi \mu\text{m}^{-1}$ . Sustituyendo este valor de  $\alpha$  en la ecuación (7) obtenemos que  $A \approx X$  (en  $\mu\text{m}$ ). El valor máximo de  $A$  que puede detectar un espectrómetro es  $\sim 2$ , por lo que para poder obtener un espectro de absorción de un cristal de  $\alpha$ -cuarzo sería necesario que éste tuviera un espesor máximo de aproximadamente  $2 \mu\text{m}$ . Para la mayor parte de los sólidos se obtienen resultados similares. Generalmente, no es posible disponer de cristales con este espesor, siendo ésta la causa de que no se puedan obtener las constantes ópticas de un sólido a partir de su espectro de absorción.

El análisis del espectro de reflexión de un sólido puede llevarse a cabo mediante dos procedimientos: utilizando las relaciones de Kramers-Krönig o la Teoría clásica de la dispersión (1). Mediante el primer método, los valores de  $n$  y  $k$  se calculan a partir de las siguientes expresiones:

$$n(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \theta(\omega)} \quad (9)$$

$$k(\omega) = \frac{-2\sqrt{R(\omega)} \sin \theta(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \theta(\omega)} \quad (10)$$

donde:  $\theta(\omega)$  = fase

$R$  = reflectividad (%)

Puesto que la fase no puede ser determinada experimentalmente, se obtiene a partir de la denominada relación de inversión de Kramer-Kröning:

$$\theta_{\omega} = \omega_m = \frac{2\omega_m}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\text{Ln} \sqrt{R(\omega)} d\omega}{\omega^2 - \omega_m^2} \quad (11)$$

Esta integral se resuelve numéricamente. Para ello, el rango de integración se divide en tres partes: una zona de baja frecuencia hasta  $\omega = \omega_1$  en la que  $R$  permanece aproximadamente constante, una zona media hasta  $\omega = \omega_m$  donde los valores de  $R$  pueden oscilar entre  $10^{-4}$  y casi el 100% y una zona de alta frecuencia en la que  $R$  vuelve a ser constante y se puede hacer tender asintóticamente hasta el infinito.

Una vez determinados  $n$  y  $k$ ,  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  pueden obtenerse a partir de las ecuaciones 3 y 4. Los valores resultantes se

suelen presentar en forma de tabla o gráficamente frente a la frecuencia.

La principal fuente de error de este método consiste en la resolución de la integral referida anteriormente puesto que los espectros de reflexión no pueden registrarse completamente en la mayor parte de los casos y es necesario extrapolar en las zonas de alta y baja frecuencia.

Según la Teoría clásica de la dispersión, el estado vibratorio de un sólido puede aproximarse a un sistema de osciladores amortiguados e independientes cada uno de los cuales tiene su propia frecuencia y momento dipolar. En principio, el número de osciladores debe coincidir con el que predice la Teoría de grupos. Los parámetros de la dispersión que caracterizan cada oscilador son: la frecuencia ( $\omega_j$ ), la fortaleza del oscilador ( $4\pi\rho_j$ ), la cual está relacionada con la carga efectiva y la polarización del modo, y el factor de anarmonicidad ( $\gamma_j$ ) que está relacionado con el tiempo de vida finito de los estados excitados y es la causa del ensanchamiento de las bandas. En esta teoría, la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) de un sólido en función de la frecuencia, para polarización paralela a un eje óptico determinado, viene dada por:

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{4\pi\rho_j\omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega\omega_j} \quad (12)$$



donde:  $\epsilon_{\infty}$  = constante dieléctrica a alta frecuencia

N = número de modos

Separando términos se obtiene:

$$\epsilon' = n^2 - k^2 = \epsilon_{\infty} + \sum_j \frac{4\pi\rho_j^2\omega_j^2(\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2\omega_j^2\omega^2} \quad (13)$$

$$\epsilon'' = 2nk = \sum_j \frac{4\pi\rho_j^2\omega_j^2\gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2\omega_j^2\omega^2} \quad (14)$$

Conviene mencionar que de la ecuación 13 se deduce que la constante dieléctrica a baja frecuencia ( $\epsilon_0$ ) viene dada por la ecuación:

$$\epsilon_0 = \epsilon_{\infty} + \sum_j 4\pi\rho_j \quad (15)$$

Las ecuaciones 13, 14 y 15 se aplican por igual a cada dirección óptica del cristal.

Los parámetros de la dispersión ( $\omega_j$ ,  $4\pi\rho_j$  y  $\gamma_j$ ) se ajustan por aproximación sucesiva mediante las ecuaciones 13 y 14 hasta que se produce un buen grado de acuerdo con los valores experimentales de la reflectancia que viene dada, para incidencia normal, por la expresión:

$$R(\%) = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (16)$$

Generalmente, para este ajuste se toman como valores de partida de  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$ , los obtenidos mediante el método de Kramers-Krönig.

Hay que resaltar que la frecuencia  $\omega_j$  en la Teoría de la dispersión corresponde al modo transversal ( $\omega_{Tj}$ ) y está relacionada con la del modo longitudinal ( $\omega_{Lj}$ ) mediante la ecuación de Lyddane-Sachs and Teller (2) generalizada para cristales anisotrópicos por Gochran and Cowley (3).

$$\prod_j \frac{\omega_{Lj}^2}{\omega_{Tj}^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \quad (17)$$

## 2. Constantes Ópticas de los óxidos estudiados

En la Tabla I se presentan el número de moléculas por celdilla unidad, el sistema cristalino y el grupo de simetría al que pertenecen los óxidos estudiados. Con estos datos y mediante el llamado método de correlación (4), es posible calcular la representación irreducible de los modos de vibración para cada uno de ellos. Los resultados obtenidos, después de restar los modos acústicos, se presentan igualmente en la Tabla I. Como podemos observar, sólo son activos en infrarrojo 2 modos de simetría  $A_{2u}$  y 4 de simetría  $E_u$  para el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1  $A_{2u}$  y 4  $E_u$  para el rutilo y 4  $A_2$  y 8  $E$  para el  $\alpha$ -cuarzo. Los modos de simetría  $A$  corresponden al campo eléctrico paralelo al eje  $c$  cristalográfico ( $E||c$ ) y los de simetría  $E$ , al campo eléctrico perpendicular al eje  $c$  ( $E\perp c$ ). Basándose en estos modos, han sido analizados los aspectos de reflexión co-

TABLA I. Sistema cristalino, grupo de simetría, número de moléculas por celdilla unidad(z) y representaciones irreducibles de los modos de vibración de los compuestos estudiados.

COMPUESTO	SISTEMA CRISTALINO	GRUPO DE SIMETRÍA	z	REPRESENTACION IRREDUCIBLE
Hematites	Trigonal	$D_{3d}^6$ (R3c)	2	$2A_{1g}(R) + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u}(IR) + 5E_g(R) + 4E_u(IR)$
Rutilo	Tetragonal	$P4_2/mnm(D_{4h}^{14})$	2	$A_{1g}(R) + A_{2g} + A_{2u}(IR) + B_{1g}(R) + B_{2g}(R) + 2B_{1u} + E_g(R) + 3E_u(IR)$
$\alpha$ -Cuarzo	Trigonal	$P3_121(D_3^4)$	3	$4A_1(R) + 4A_2(IR) + 8E(IR, R)$

respondientes a cada uno de estos compuestos y se han obtenido sus constantes ópticas que se presentan para las hematites (5), rutilo (6) y  $\alpha$ -cuarzo (7) en las Tablas II, III y IV respectivamente, junto con la asignación de cada uno de los modos. En relación con los datos ópticos del rutilo deben hacerse algunos comentarios. Los parámetros que se presentan para los modos de simetría  $E_u$  fueron obtenidos por Spitzer y col. (6) mediante el análisis del espectro de reflexión del rutilo para el rayo ordinario ( $E \perp c$ ), usando el método de Kramers-Kröning. Sin embargo, el espectro de reflexión correspondiente al rayo extraordinario ( $E \parallel c$ ) no pudo ser analizado por los autores citados, debido a que las medidas experimentales no cubrían el suficiente rango espectral y por tanto no pudieron obtener los parámetros del modo  $A_{2u}$  a partir de medidas experimentales. No obstante, Traylor y col. (9) determinaron experimentalmente la frecuencia de este modo mediante "scattering" de neutrones obteniendo un valor de  $\omega_T = 172 \text{ cm}^{-1}$ . Este es el valor de  $\omega_T$  que se ha empleado para el modo  $A_{2u}$  en nuestros cálculos mientras que los restantes parámetros para este modo, han sido obtenidos a partir de las relaciones de la dispersión (Ec. 15).

Las constantes ópticas del  $\text{SiO}_2$  amorfo obtenidas por Galeener y col. (11) se presentan en la Tabla V junto con la asignación de los modos correspondientes. Este caso se comenta por separado, debido a que para este compuesto no existe celdilla unidad y por tanto no puede aplicarse la Teoría de grupos para determinar el número de modos de vibración activos en infrarrojo y su simetría. Sin embargo, hay que hacer notar

TABLA II. Constantes ópticas de la hematites en el infrarrojo.

SIMETRIA	$\omega_T$	$4\pi\rho$	$\gamma$	$\epsilon_\infty$	Asignación*
$A_{2u} (E \parallel c)$	299	11.50	.050	6.7	Movimientos de O
	526	2.20	.057		" "
	227	1.10	.017	7.0	Movimientos de Fe
$E_u (E \perp c)$	286	12.00	.028		Movimientos de O
	437	2.90	.046		" "
	524	1.10	.048		" "

\* Referencia (8).

TABLA III. Constantes ópticas del rutilo en el infrarrojo.

SIMETRIA	$\omega_T$	$4\pi\rho$	$\gamma$	$\epsilon_\infty$	Asignación*
$A_{2u} (E \parallel c)$	172	165	0.44	8.4	Movimientos de Ti y O
	183	81.50	0.190		" "
$E_u (E \perp c)$	388	1.08	0.058	6.0	" "
	500	2.00	0.044		" "

\* Referencia (9)

TABLA IV. Constantes ópticas del  $\alpha$ -cuarzo en el infrarrojo.

SIMETRIA	$\omega_T$	$4\pi\rho$	$\gamma$	$\epsilon_\infty$	Asignación*
$A_2 (E  c)$	364	0.68	0.014	2.38	$\Delta\alpha$
	495	0.66	0.009		$\Delta\alpha$
	778	0.10	0.010		$\Delta R^a$
	1080	0.67	0.007		$\Delta R^b$
$E (E\perp c)$	128	0.05	0.005	2.35	$\Delta\alpha, \Delta\beta, \Delta\tau$
	265	0.20	0.005		$\Delta\alpha, \Delta\beta$
	394	0.33	0.007		$\Delta\alpha$
	450	0.82	0.009		$\Delta\alpha$
	697	0.02	0.012		$\Delta R^a$
	797	0.11	0.009		$\Delta R^a$
	1072	0.67	0.007		$\Delta R^b$
	1163	0.01	0.006		$\Delta R^b$

\*Referencia (10);  $\Delta R$  = tensión Si-O,  $\Delta\alpha$  = deformación O-Si-O,

$\Delta\beta$  = deformación Si-O-Si,  $\Delta\tau$  = torsión.

(a) Tensión Si-O con alta contribución de los átomos de silicio.

(b) " " " " " " " " " " oxígeno.

TABLA V. Constantes ópticas del  $\text{SiO}_2$  amorfo en el infrarrojo.

$\omega_T$	$4\pi\rho$	$\gamma$	$\epsilon_\infty$	Asignación*
455	0.76	0.08	2.132	$\Delta\alpha$
800	0.17	0.10		$\Delta R^a$
1065	0.51	0.05		$\Delta R^b$

(\*) Referencias (10, 12-13);  $\Delta R$  = tensión Si-O,  $\Delta\alpha$  = deformación O-Si-O.

(a) Tensión Si-O con alta contribución de los átomos de silicio.

(b) " " " " " " " " " " oxígeno.

que todos los modelos propuestos para explicar las características vibracionales de este compuesto (14-21) conducen a 3 modos de vibración independientemente de su complejidad, lo cual está de acuerdo con los 3 máximos de  $\epsilon''$  obtenidos en el análisis de su espectro de reflexión (11, 22).

### 3. Referencias

1. G.R. WILKINSON, "Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy". Jarrold and Sons. Norwich (1965).
2. R.H. LYDDANE, R.G. SACHS y E. TELLER, Phys. Rev. 59, 673 (1941).
3. W. GOCHRAN y R.A. COWLEY, J. Phys. Chem. Solids 23, 447 (1962).
4. W.G. FATELY, F.R. DOLLISH, N.T. McDEVITT y F.F. BENTLEY, "Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method", John Wiley and Sons, New York (1972).
5. S. ONARI, T. ARAI y K. KUDO, Phys. Rev. B 16, 1717 (1977).
6. W.G. SPITZER, R.C. MILLER, D.A. KLEINMAN y L.E. HOWARTH, Phys. Rev. 126, 1710 (1962).
7. W.G. SPITZER y D.A. KLEINMAN, Phys. Rev. 212, 1324 (1961).
8. P. TARTE y J. PREUDHOMME, Spectrochim. Acta 26A, 2209 (1970b).
9. J.G. TRAYLOR, H.G. SMITH, R.M. NICKLOW y M.K. WILKINSON, Phys. Rev. B 3, 3457 (1971).
10. E.R. LIPPINCOTT, A.V. VALKENBURG, C.E. WEIR y E.N. BUNTING, J. Res. Natl. Bur. Stand. 61, 61 (1958).

11. F.L. GALEENER, A.J. LEADBETTER y M.W. STRINGFELOW, Phys. Rev. B 27, 1052 (1983).
12. F.L. GALEENER y J.C. MIKKELSEN, Jr., Phys. Rev. B 23, 5527 (1981).
13. F.L. GALEENER y A.E. GEISSBERGER, Phys. Rev. B 27, 6199 (1983).
14. R. HANNA, J. Am. Ceram. Soc. 48, 595 (1965).
15. W. WADIA y L.S. BALLOOMAAL, Phys. Chem. Glasses 9, 115 (1968).
16. J. BOCK y G.J. SU, J. Am. Ceram. Soc. 53, 69 (1970).
17. G. LUCOVSKY y R.M. MARTIN, J. Non-Crystal Solids, 8-10, 185 (1972).
18. R.J. BELL, N.F. BIRD y P. DEAN, J. Phys. C 7, 2457 (1974).
19. R.B. LAUGHIN y J.D. JOANNOPOULOS, Phys. Rev. B 16, 2942 (1977).
20. P.N. SEN y M.F. THORPE, Phys. Rev. B 15 4030 (1977).
21. M.F. THORPE y F.L. GALEENER, Phys. Rev. B 22, 3078 (1980).
22. T.R. STEYER, K.L. DAY y D.R. HUFFMAN, Appl. Optics 13, 1586 (1974).